BEITRAG ZUR KENNTNIS DER SEIDENBESCHWERUNG

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

EMIL MÜLLER

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei R. G. Zbinden

1915

BEITRAG ZUR KENNTNIS DER SEIDENBESCHWERUNG

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

EMIL MÜLLER

aus Basel

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

BASEL
Buchdruckerei R. G. Zbinden
1915

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fichter und Dr. Rupe.

Basel, den 5. März 1915.

Prof. Dr. **Landmann,**
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

1. **Ueberblick über die Versuche zur Erklärung der Chargierung der Seide mit Zinntetrachlorid** 5
2. **Versuche mit kolloider Zinnsäure** 11
3. **Chargieren der Seide in xylolischer und benzolischer Zinnsalzlösung** 16
4. **Zentrifugierversuche** 20
5. **Die repetierte Zinnbeizung** 26
6. **Aminosäuren und Stannichlorid** 30
   a) Versuche mit Glykokoll 30
   b) Versuche mit Alanin 33
   c) Versuche über Aenderung der Löslichkeit 35
   d) Hydrolyse der Additionsprodukte 37
   e) Versuche mit Serin, Tyrosin und Fibroïn 39
   f) Vergleichsversuche mit Stannibromid und Stannijodid 42
   g) Partielle Hydrolyse chargierter Seide 43
   h) Seide und Kunstseide beim Chargieren 46
   i) Seide und andere Salze 48
   k) Chemische Konstitution der Stannichloridkörper 51
7. **Die Zinnsilicophosphatcharge** 53

1. Ueberblick über die Versuche zur Erklärung der Chargierung der Seide mit Zinntetrachlorid.

Obwohl man in der Praxis schon lange die Zinnsalze und vorwiegend das Zinntetrachlorid zum Beschweren der Seide zu benützen weiss, ist man in Bezug auf die Erklärung dieser Zinnchargierung noch geteilter Meinung.

P. Heermann[1]) (Koloristische und textilchemische Untersuchungen von Dr. P. Heermann, Berlin, Springer 1903, S. 200) ist der Ansicht, dass die Zinnsalze chemisch aus dem Pinkbade herausgenommen werden und verweist zur Begründung auf seine Beobachtung, die darin besteht, dass die Konzentration der Beizflüssigkeit durch den Beizprozess abnimmt, ja dass bei quantitativer Verfolgung merkwürdigerweise die Seide mehr Zinnverbindungen aufnimmt, als das Bad solche verliert.

Trotzdem dies eine äusserst auffallende und den gewöhnlichen Gesetzen widersprechende Beobachtung ist, so wird sie doch von *H. Ley*,[2]) Elberfeld, gestützt und durch eigene Versuche belegt. *Ley* modifiziert indess die Hypothese über den in Frage kommenden Vorgang noch etwas. Er sagt: Die Faser nimmt im ersten Zinnbade mechanisch Zinntetrachlorid auf, welches sich nachher beim Waschen hydrolysiert zu Zinnhydroxyd. Salzsäure kann durch die Faser wieder austreten und Zinnhydroxyd wird zurückbehalten. Dieses Zinnhydroxyd reagiert nun chemisch mit neuem Zinntetrachlorid unter Bildung von Oxychloriden. Die Seidenfaser als solche wäre nach dieser Theorie nicht am chemischen Prozess beteiligt.

---

[1]) *P. Heermann*, Chem. Ztg. 1911, S. 829; 1914, S. 193, 211.

[2]) *H. Ley*, Chem. Ztg. 1912, S. 1405, 1466.

P. Sisley[1]) interpretiert den Vorgang folgendermassen: Die Chargierung erklärt sich dadurch, dass die Chlorzinnlösung von der Faser rein mechanisch zurückgehalten wird. Die in der Seidenfaser imprägnierte Lösung verhält sich aber wie eine Kolloidlösung von Stannihydroxyd in Salzsäure, die mittels einer geeigneten Membran, in diesem Fall die Seidenfaser selbst, der Dialyse unterworfen wird. Die Salzsäure diffundiert durch die Fasersubstanz heraus, in der Faser dagegen verbleibt die kolloide Zinnhydroxydlösung, die sich unter Bildung eines Gels verfestigt, das seinerseits genau die Form der Faser annimmt, wodurch sich auch erklärt, dass die Seide ihren vollen Glanz behält.

Ley's und *Sisley's* Ansichten sind im Grunde genommen einander sehr ähnlich, bei beiden spielt die chemische Zusammensetzung der Seide keine Rolle, sondern der primäre Vorgang im Zinnchargierungsprozess ist die mechanische Imprägnierung der Seide mit Stannichloridlösung.

Durch die umfangreichen Untersuchungen[2]), die in neuerer Zeit über die Fixierung der Farbstoffe auf der Faser durchgeführt worden sind und die zu dem Schlusse geführt haben, dass die Erscheinungen der Adsorbtion und der Berührungselektrizität als Hauptfaktoren des Färbeprozesses, wenigstens bei der Baumwollfaser, anzusehen seien, könnte man geneigt sein, das Beschweren der Seide mit Zinnsalzen mit den Färbevorgängen zu vergleichen.

J. Perrin[3]) stellt zur Erklärung des Färbeprozesses folgende Hypothesen auf: Die $H^{\cdot}$ und OH'-Jonen sind sehr klein und infolgedessen sehr beweglich im Vergleich zu den andern Jonen, in deren Gegenwart sie sich befinden. Die Kleinheit und Beweglichkeit macht es ihnen möglich, sich mehr der grossen Wand — wie er die Oberfläche irgend eines unlösbaren Stoffes bezeichnet, in unserm Fall die Faser — zu nähern und sie durch Berührung zu elektrisieren.

---

[1]) *P. Sisley,* Chem. Ztg. 1911, S. 621.

[2]) *L. Pelet-Jolivet:* Die Theorie des Färbeprozesses, Th. Steinkopf, Dresden, 1910.

[3]) *J. Perrin,* Journ. d. Chim. phys. 2, 601, 648, (1904); **3**, 50, (1905).

Die meisten Farbstoffe sind in wässriger Lösung dissoziiert, sie zerfallen in Farbsäureanion und anorganisches Kation, in Farbbase-Kation und anorganisches Anion, je nachdem wir es mit sauren oder basischen Farbstoffen zu tun haben. Die Jonen sind demnach disparat, d. h. von sehr verschiedener Grösse, etwa im Verhältnis 1 : 10. Die anorganischen Jonen sind die kleineren, die beweglicheren, sie nähern sich der Faser mehr und verleihen derselben eine entsprechende Ladung. Da diese Ladung das entgegengesetzte Vorzeichen hat, wie die Ladung der grossen organischen Jonen, so zieht die Faser das Farbstoffion an und beschleunigt so die Fixierung des Farbstoffes.

Es ist indessen sehr fraglich, ob man diese Theorie auf die Beizung der Seide mit Stannichloridlösung anwenden kann. Hier liegen doch offenbar andere, vielleicht kompliziertere Verhältnisse vor, als bei den Farbstoffen, von denen viele als binäre Salze gelten dürfen, die der Hydrolyse nicht sehr stark unterliegen. Von einer wässrigen Zinntetrachloridlösung weiss man jedoch, dass sie weitgehend hydrolytisch gespalten ist und zwar kann die Spaltung im extremsten Fall bis zur Zinnsäure gehen, unter Annahme einer ganzen Reihe von Zwischenstufen:

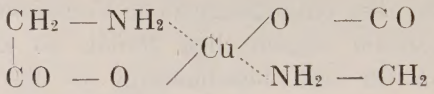
$$SnCl_4 \rightarrow Sn\begin{matrix}OH\\Cl_3\end{matrix} \rightarrow Sn\begin{matrix}(OH)_2\\Cl_2\end{matrix} \rightarrow Sn\begin{matrix}(OH)_3\\Cl\end{matrix} \rightarrow Sn(OH)_4$$

Welcher dieser fünf Stoffe, die in der wässrigen Lösung vorkommen können, ist imstande, sich auf der Faser niederzuschlagen? Ist es das Stannichlorid oder die Zinnsäure oder eines der dazwischenliegenden Hydrolysenprodukte? Folgt die Fixierung den Regeln der Berührungselektrizität oder besteht vielleicht eine Analogie zwischen den Metalloxydverbindungen der Beizenfarbstoffe und der Zinnchargierung, d. h. sollte der Vorgang ein chemischer sein?

Auf das Problem der Beizenfärbung ist in neuerer Zeit der helle Strahl einer aufklärenden Theorie gefallen. *A. Werner*[1])

[1]) *A. Werner*, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, III. Aufl., S. 247 (1913).

verwendet seine Erfahrungen auf dem Gebiete der Koordinationsverbindungen an, und findet, dass die inneren Komplexsalze der Metalle mit organischen Stoffen oft eine hervorragende Beständigkeit, eine grosse Schwerlöslichkeit und eine auffallende, von den gewöhnlichen Salzen des betreffenden Metalles abweichende Färbung besitzen. Ein bekanntes Beispiel eines inneren Komplexsalzes ist die Kupferverbindung des Glykokolls



für welche die eben geschilderten Eigentümlichkeiten durchweg zutreffen. Viele ähnliche Verbindungen sind erst in neuerer Zeit beobachtet worden und wegen ihren Eigenschaften in der analytischen Chemie angewandt worden, wie etwa das Nickelsalz des Dimethylglyoxims von *Tschugaeff*. Die Analogie zwischen derartigen Salzen und den Beizenfärbungen, d. h. den Verbindungen von Beizenfarbstoffen mit den Metalloxyden ist auffallend und *A. Werner* stellt die Hypothese auf: Die Beizenfarbstoffe sind Körper, die imstande sind, innere Komplexsalze zu bilden durch Sättigung von Haupt- und Nebenvalenzen der Metalle.

Man kann nun die Seidenfaser wegen ihrer Albuminoidnatur den Aminosäuren gleichstellen, wie es von *Ed. Knecht, C. O. Weber* und *L. Vignon,* den Anhängern der chemischen Färbetheorie getan worden ist. Die Seide hätte demnach aktive NH_2 — und COOH - Gruppen, wie die Aminosäuren. Diese Gruppen können dann, wie bei der Glykokollkupferverbindung, sich mit ihren Haupt- und Nebenvalenzen mit einem Metall sättigen unter Bildung von inneren Komplexsalzen. Im Falle der bei der Chargierung der Seidenfaser entstehenden Verbindungen müsste es sich um innere Komplexsalze des Stannihydroxyds handeln.

Wenn aber das Zinntetrachlorid als solches mit der Seidenfaser reagiert, was durch Beobachtungen *P. Heermanns* wahrscheinlich gemacht wird, dann sollte in erster Linie für eine Lösung von Stannichlorid gesorgt werden, die nicht hydro-

lysiert wird. Zinntetrachlorid kann in verschiedenen indifferenten Flüssigkeiten gelöst werden, ohne dass Hydrolyse eintritt, z. B. in Benzol oder Xylol, welche die elektrolytische Dissoziation der in ihnen gelösten Salze kaum gestatten. Nach *Perrin* sind nun aber gerade die ionisierenden Flüssigkeiten diejenigen, in denen sich die Körper am stärksten durch Berührung elektrisieren. Da die Berührungselektrizität ein Hauptfaktor der Färbung nach seiner Theorie ist, so sind auch die dissozierenden Flüssigkeiten solche, bei denen sich die Färbung am sichersten herstellt, was die tägliche Erfahrung aufs beste bestätigt.

Wenn nun in einer benzolischen oder xylolischen Zinntetrachloridlösung doch Zinnaufnahme durch die Seidenfaser stattfände, so könnte man daraus den Schluss ziehen, dass die Berührungselektrizität bei der Chargierung auch in wässriger Lösung nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Verbindung zwischen Faser und Stannichlorid bedeutend an Boden gewinnt.

Es sei endlich noch eine Möglichkeit der Erklärung der Zinnaufnahme durch die Faser diskutiert, die gerade im Gegensatz zur chemischen Theorie die weitestgehende Hydrolyse der Zinntetrachloridlösung zur Voraussetzung hat. Die Stannichloridlösung kann sich bei genügender Verdünnung wie eine kolloidale Zinnsäurelösung verhalten und das Beschweren der Faser wäre als gegenseitige Fällung zweier Kolloide anzusehen. Wenn diese Annahme richtig wäre, so müsste jedes Stannisalz sich gleich gut für den Chargierungsprozess eignen und ausserdem müsste die Chargierung auch mit andern Kolloiden von ähnlichem Charakter bequem gelingen.

Wie man sieht, lassen sich nicht weniger als sieben Möglichkeiten der Erklärung der Seidenchargierung ableiten und einzelne derselben lassen sich sogar experimentell stützen. Für eine wissenschaftliche Untersuchung der Frage ist aber von vorneherein über einen Punkt volle Klarheit nötig. Was man in der Technik als „primäre Beizung“ bezeichnet, ist kein einfacher Vorgang. Er umfasst vielmehr zwei Operationen: Das Tränken der Seidenfaser mit Stannichloridlösung und das

Waschen der gebeizten Faser. Die von technischer Seite angestellten Untersuchungen fassen beide Operationen als unbedingt zusammengehörig auf und die beispielsweise in Abhängigkeit zur Konzentration der Stannichloridlösung gefundenen Zahlenwerte für die Erschwerung der Faser, sind nicht eindeutig, da sie Summen oder Differenzen darstellen, deren einzelne Addenden nicht gemessen wurden.

Als Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit wurden die beiden zuletzt erwähnten Auffassungen, die rein chemische und die kolloidchemische, als der experimentellen Prüfung am besten zugänglich, gewählt und da es sich bald herausstellte, dass die Seidenfaser aus einer xylolischen Zinntetrachloridlösung, so gut wie aus einer wässrigen, Zinnsalze herausnimmt, so wurde auf dieser Beobachtung weiter gebaut.

Bevor zur Beschreibung der Versuche übergegangen wird, ist es nötig, noch einiges über die angewandte Seide zu sagen: Es wurde ausschliesslich abgekochte Seide verwendet. Ein genügender Vorrat bester Seide wurde mir von den Herren Gebrüder *Schmid* in Basel geliefert, war mit Seifenschaum abgekocht und war bezeichnet als italienische Grège für Tissage grande classique. Stellte sich dann gelegentlich bei einer Versuchsreihe eine Unregelmässigkeit ein, sodass die Vermutung sich aufdrängte, die Beschaffenheit einzelner Strängchen sei die Ursache, so wurde jeweilen ein Ergänzungsversuch, natürlich unter sonst gleichen Bedingungen, ausgeführt. Verwendet wurden immer Strängchen von etwa ein Gramm Gewicht. Sie wurden vor jedem Versuch längere Zeit, bei der konstanten Temperatur von 120° getrocknet, im Wägegläschen gewogen, dann den gewünschten Versuchsbedingungen unterworfen, wieder bei 120° getrocknet und im Wägegläschen zur Wägung gebracht.

2. Versuche mit kolloider Zinnsäure.

Dass das Beschweren der Seide als Fällung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide anzusehen sei, kann man im voraus schon als unwahrscheinlich hinstellen. Denn nur entgegengesetzt geladene Kolloide können sich wirklich fällen und ob dieser Gegensatz vorhanden ist, scheint nach den vorhandenen Literaturangaben sehr zweifelhaft.

Neuerdings hat *J. Larguier des Bancels*[1]) die lange bekannte Tatsache, dass Seide sich in destilliertem Wasser negativ ladet, etwas genauer geprüft und gefunden, dass auf Zusatz von Alkali die Ladung zu- auf Zusatz von Säuren abnimmt und dass sie schliesslich sogar ihr Zeichen umkehrt.

Schappe getaucht in:

Na O H 0.0005 n . . .	—	Zeichen der Faser
dest. H_2O	—	
H Cl 0.001 n . . .	+	

Die Seide würde sich also in einer, freie Säure enthaltenden Zinntetrachloridlösung positiv laden. Das aus Stannichloridlösung bei genügend langer Dialyse erhaltene Zinnhydroxyd hat nach den Angaben von *A. Lottermoser*[2]) elektronegativen Charakter, es könnte also durch Seide gefällt werden. Nach *Freundlich* (Kapillarchemie 1909, S. 415) ist jedoch das Zinnsäurehydrosol zu den Emulsionskolloiden zu rechnen: bei diesen aber (S. 406) geht es nicht an, allgemein von einem positiven oder negativen Sol zu sprechen, es muss hinzugefügt werden, ob das Dispersionsmittel sauer oder alkalisch ist: je nachdem hat man ein positives oder ein negatives Sol.

Dass in der Tat beim Zinnsäuresol Zeichenumkehr stattfindet, das hat *S. Glixelli*[3]) mit der Konzentration des Wasserstoffions in direkten Zusammenhang gebracht: Man beobachtet

[1]) Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 316 (1909).
Vergl. auch *Carlo Foà* Z. f. Kolloidchemie **10**, 7 (1912).

[2]) Anorganische Kolloide S. 76, Sammlung chem. und chem.-technischer Vorträge Bd. VI, Heft 5/6 (1901).

[3]) Kolloidzeitschrift **13**, 194 (1913).

die Zeichenumkehr im Verlauf der Dialyse von Stannichloridlösung durch das Gelatinieren und Wiederverflüssigen der immer säureärmer werdenden Lösung.

Es steht also mit Seide und mit Stannihydroxyd bezüglich der elektrischen Ladung vollkommen gleich: beide sind in reinem Wasser als negative Kolloide zu betrachten, und beide sind bei Gegenwart von H·—ion als positive Kolloide anzusehen. Unter keinen Umständen können beide im gleichen Dispersionsmittel eine entgegengesetzte Ladung annehmen. Bei der üblichen Erschwerungsmethode in einer sauer reagierenden, wässrigen Stannichloridlösung sind Seide und Stannihydroxyd positiv: in reinem destilliertem Wasser sind Seide und Stannihydroxyd negativ, und ich konnte in der Tat konstatieren, dass auch unter diesen Versuchsbedingungen keine gegenseitige Fällung und keine Zinnaufnahme statttindet.

Die Zinnsäurelösung wurde nach der altbewährten Vorschrift von *Graham*[1]) bereitet, also durch Dialyse einer mit Salzsäure versetzten Natriumstannatlösung. Die Dialyse dauerte solange, bis im Aussenwasser kein Chlorion mehr nachgewiesen werden konnte und als Dialysator diente der bequeme Pergamentschlauch. Die getrocknete und gewogene Seide wurde in einem Erlenmeyerkölbchen bei Zimmertemperatur mit dem Hydrosol zusammengebracht. Der Kontakt dauerte 2, 4 und 20 Stunden. Die Strängchen behandelte ich nachher dreimal mit dest. Wasser, trocknete wieder bei 120° und brachte sie dann zur Wägung.

Versuchsdauer 2 Stunden:

Gewicht der Seide vor dem Versuch . .	0.8880 g	
„ „ „ nach „ „ . .	0.8820 g	
Gewichtsabnahme	0.0060 g =	0.67 %

Versuchsdauer 4 Stunden:

Gewicht der Seide vor dem Versuch . .	1.0863 g	
„ „ „ nach „ „ . .	1.0790 g	
Gewichtsabnahme	0.0073 g =	0.73 %

[1]) Ann. d. Chem. **135**, 77 (1865).

Versuchsdauer 20 Stunden:

Gewicht der Seide vor dem Versuch . .	0.9556	g
„ „ „ nach „ „ . .	0.9471	g
Gewichtsabnahme	0.0085	g =
	0.87	%

Die Ursache der Gewichtsabnahme wurde nicht näher untersucht. Wichtig ist aber die Feststellung, dass die Seidenfaser aus einer reinen kolloiden Zinnsäurelösung kein Zinn aufnimmt.

In Uebereinstimmung mit den Angaben von *S. Glixelli* über die elektrische Ladung von Zinnsäuregel in saurer Lösung stehen meine Beobachtungen über das Verhalten von Stannichloridlösungen beim kapillaren Aufstieg in Papierstreifen nach der Methode von *Naima Sahlbom*.[1]) Die Methode beruht auf der Kapillaranalyse anorganischer Kolloide, die sich ihrem elektrischen Charakter nach trennen lassen, indem die positiven bei dem Kapillaranstieg sofort an der Eintauchstelle ausfallen, während die negativen ungehindert im Kapillarmedium emporsteigen. Als Ursache der Ausfällung ist die beim Aufsteigen der Flüssigkeit entstandene elektromotorische Kraft anzusehen, welche eine Entladung der positiv geladenen Mizellen bewirkt. Wendet man anstatt des reinen, aus einer Salzlösung durch Dialyse erhältlichen Sols eine Lösung an, welche noch nicht fertig dialysiert ist, oder, was schliesslich auf das Gleiche herauskommt, eine solche, in welcher das Salz erst zum Teil hydrolytisch gespalten ist, so erhält man ein etwas anderes Bild. Die Ausflockungszone für positive Kolloide wird infolge der Anwesenheit von freier Säure emporgehoben und sinkt im selben Masse wie die absolute Konzentration der Säure abnimmt, bis schliesslich die Ausflockung im Papierstreifen knapp über der Eintauchstelle erfolgt. Wenn Salze der Hydrolyse unterworfen werden, die ein kolloides Hydroxyd von elektro-negativem Charakter liefern, so muss sich gerade das umgekehrte Phänomen zeigen: das Kolloid wird umso höher emporsteigen, je vollständiger die Lösung hydrolysiert ist oder je weiter sie verdünnt ist.

[1]) Kolloidchemische Beihefte Bd. 2, Heft 3—4 (1910).

Im Falle der Stannichloridlösung verfuhr ich folgendermassen: 2.87 cm^3 gleich 6.52 g. oder 0.1 Val Stannichlorid werden in 100 cm^3 Wasser gelöst und aus dieser normalen Lösung eine Serie von vier verdünnteren Lösungen, deren Konzentrationen nach den Potenzen von zwei abnehmen, bereitet. Mit der Verdünnung weiter zu gehen ist unnötig, da sonst Zinnhydroxyd ausfällt. Als Kapillarmedien dienten mir Filtrierpapierstreifen von Schleicher und Schüll Nr. 598 von 3 cm Breite und 58 cm Länge, die jeweilen 3 cm tief in die zu kapillarisierende Flüssigkeit eintauchten. Alle zusammen waren an einem gemeinsamen Glasstab befestigt, da der Versuch, welcher 24 Stunden dauerte, für alle Konzentrationen gleichzeitig angesetzt wurde. Die Lösungen befanden sich in kleinen Bechergläsern, die aber immerhin noch gross genug waren, um das Anliegen der hineingehängten Streifen an den Wänden zu vermeiden. Nach Beendigung des Versuches wurde der Glasstab einfach gehoben und die Papierstreifen an der Luft getrocknet. Da eine kolloide Lösung von Zinnsäure farblos ist, so war die Grenze zwischen der aufgestiegenen wässrigen Lösung von Stannichlorid und Salzsäure und dem kolloiden Zinnhydroxyd an den nassen Streifen in auffallendem Licht nicht deutlich zu erkennen: erst in der Durchsicht war dies einigermassen möglich. Eine bessere Beurteilung der Steighöhen von Zinnsäure wurde erzielt, wenn man die einzelnen Streifen nach dem Trocknen wieder mit dest. Wasser anfeuchtete. Die nasse Papierfaser ohne Zinnhydroxyd war stark durchscheinend, während die Stellen, wo Zinnsäure eingetrocknet war, im durchfallenden Licht dunkel erschienen. Die Resultate gibt die kleine Tabelle wieder:

Konzentration	Steighöhe
1 Val pro Liter	7.3 cm
1/2 Val „	13.0 „
1/4 „ „	19.0 „
1/8 „ „	21.0 „

Man sieht, dass mit abnehmender Konzentration, also mit zunehmender Hydrolyse, die Steighöhen der Zinnsäure grösser werden, also das umgekehrte Bild liefern, wie ein positives

Kolloid. Es muss deshalb die Zinnsäure entstanden durch Hydrolyse in einer Zinntetrachloridlösung als negatives Kolloid angesehen werden. Weiter kann man daraus aber auch schliessen, dass in einer Stannichloridlösung, wie sie in der Technik Verwendung findet, die ein spez. Gewicht von 30° Bé = 1.26 und somit einem Gehalt von 28.25 % Chlorzinn aufweist, die also annähernd fünfmal so konzentriert ist, wie das erste Glied in unserer Reihe, kaum eine Hydrolyse bis zum Zinnhydroxyd vor sich geht.

Die bisherigen Beobachtungen über den Hydrolysenverlauf von Zinntetrachlorid[1]) sind an sehr verdünnten Lösungen gemacht worden, und *P. Pfeiffer*[2]) hat direkt nachgewiesen, dass in einer konzentrierten Stannichloridlösung als erstes Hydrolysenprodukt nur $Sn\,Cl_3(OH)$ entsteht und nicht Zinnhydroxyd. In der Tat erhielt ich beim Kapillarisieren einer Stannichloridlösung von 30° Bé einen vollkommen gleichmässigen Aufstieg der Lösung, ohne dass eine Zone, die von einem Hydrolysenprodukt herrühren müsste, wahrzunehmen gewesen wäre.

Die Versuche mit fertig dialysierter kolloidaler Zinnsäure ergaben, dass dieselbe im Kapillarmedium emporsteigt und zwar betrug die Steighöhe 5 cm. Oben an der Benetzungsgrenze war kein Höhersteigen des reinen Wassers zu beobachten. Anstatt Papierstreifen, aufgefasst als Komplex einer grossen Anzahl von Kapillaren, kann man auch nur eine einzige Kapillare, z. B. eine solche aus Glas, verwenden. Man erhält die gleichen Resultate, sofern der Durchmesser den Wert von 0.15 mm nicht übersteigt. Im Moment des Hineinschiessens eines elektropositiven Kolloids in eine Glaskapillare flockt dasselbe als Gel aus, während elektronegative Kolloide nicht ausfallen. Ich verwendete zu dieser Versuchsanordnung eine Glaskapillare, deren Durchmesser aus der Steighöhe des Wassers (315 mm) zu 0.097 mm bestimmt wurde. Die Steighöhe der kolloidalen Zinnsäure betrug 310 mm und ein Ausflocken konnte nicht beobachtet werden. Zur Kontrolle wurde

---

[1]) *Wl. v. Kavalewsky*, Z. anorg. Chemie **23**, 1—24 (1910).
Ludwig Bruner, Zt. phys. Chem. **32**, 133—136 (1900).
Fr. Kohlrausch, Zt. phys. Chem. **33**, 257—279 (1900).

[2]) *P. Pfeiffer*, B. **38**, 2466 (1905).

dann schliesslich noch die kolloide Zinnsäure in ein U-Rohr gebracht, in dessen Enden zwei Kupferelektroden eintauchten, an die ein Spannungsgefälle von 220 Volt angelegt werden konnte. Zinnhydroxyd wandert zum + Pol, erwies sich also auch hier als negatives Kolloid.

Aus den angeführten Daten ersieht man, dass die Aufnahme von Zinnsäure durch die Seidenfaser nicht als Folge der Fällung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide betrachtet werden darf.

---

3. Chargieren der Seide in xylolischer und benzolischer Zinnsalzlösung.

Der Gedanke, dass eine chemische Reaktion zwischen Stannisalzen und Seidenfaser möglich wäre, brachte es mit sich, dass zur Untersuchung nicht nur Zinntetrachlorid, sondern auch andere Verbindungen des vierwertigen Zinns, wie Stannibromid und Stannijodid herangezogen wurden. Würde eine Aufnahme bei allen angewandten Stanniverbindungen stattfinden, so wäre diese Tatsache entscheidend, besonders wenn die Gewichtszunahme der Seidenfaser dem Molekulargewicht der angewandten Salze entsprochen hätte. Aber schon in den ersten Orientierungsversuchen wurde die Hoffnung auf eine aequivalente Aufnahme der drei Zinnverbindungen sehr zweifelhaft, und als Grundbedingung für eindeutige Ergebnisse wurde die vollkommene Trockenheit des Lösungsmittels erkannt. Von den drei Stoffen Stanni-chlorid, -bromid, -jodid wurden je 2 g in 25 cm³ zweimal über Natrium destilliertem Xylol gelöst.

Die Lösungen kamen in Erlenmeyerkolben, die mit Chlorcalciumröhren verschlossen waren. Die bei 120° getrockneten und gewogenen Seidensträngchen wurden während zwei Stunden bei Zimmertemperatur in die Lösungen gebracht, dann herausgenommen, dreimal mit Xylol gründlich gewaschen, ge-

trocknet und wieder gewogen. Zur Kontrolle wurden Aschenbestimmungen ausgeführt. Die mit Zinnsalz beladene Seide wurde in einen Porzellantiegel mit konzentrierter Salpetersäure übergossen. Man erhält so eine braune Lösung, die durch vorsichtiges Erwärmen eingedampft wird. Die Behandlung mit Salpetersäure ist notwendig, um eine Verflüchtigung unveränderter Zinnhalogenide und dadurch mögliche Verluste zu vermeiden. Durch allmähliches Steigern der Temperatur tritt Verkohlung der organischen Substanz ein, und schliesslich glüht man im offenen Tiegel, bis die zurückgebliebene Asche weiss ist und bei wiederholtem Glühen Gewichtskonstanz bewahrt.

Der Rückstand wird als Zinndioxyd gewogen und vom gefundenen Bruttoaschengewicht das Aschengewicht der nicht chargierten Seide abgezogen. Aus der aufgenommenen Zinnsalzmenge, die als unverändertes Zinnsalz angenommen wird, berechnet sich das zu erwartende Zinndioxyd.

Stannichlorid in Xylol:

Gewicht der Seide nach dem Versuch . .	1.2418 g	
„ „ „ vor „ „ . .	1.1123 g	
Gewichtszunahme	0.1295 g	=
	11.64 %	
Asche gefunden	6.56 %	
„ berechnet	6.74 %	

Stannibromid in Xylol:

Gewicht der Seide nach dem Versuch . .	0.9448 g	
„ „ „ vor „ „ . .	0.9313 g	
Gewichtszunahme	0.0135 g	=
	1.49 %	
Asche gefunden	0.29 %	
„ berechnet	0.51 %	

Stannijodid in Xylol:

Gewicht der Seide nach dem Versuch . .	0.9375 g	
„ „ „ vor „ „ . .	0.9310 g	
Gewichtszunahme	0.0065 g	=
	0.70 %	
Asche gefunden	0.75 %	
„ berechnet	0.17 %	

Aus diesen Versuchen ersieht man, dass die Seidenfaser imstande ist, aus einer xylolischen Stannichloridlösung das gelöste Zinnsalz aufzunehmen und zwar in Form unveränderten Stannichlorids, denn sonst würden Aschengewicht und gebundenes Zinnsalz nicht im äquivalenten Verhältnis stehen. Auch bei der Zinntetrabromidlösung ist das der Fall, nur ist die aufgenommene Salzmenge viel kleiner und die Fehler der Aschenbestimmung darum grösser. Das Jodid reagiert gar nicht. Die vom Stannichlorid bis zum Stannijodid abnehmende Bindung des Salzes an Seide kann man durch die individuell verschiedene Reaktionsfähigkeit der drei Stannihalogenide erklären und man kann eine Parallele ziehen zwischen der Reaktionsfähigkeit der drei Zinnhalogenide gegenüber der Seidenfaser und gegenüber Wasser. Dieselbe Reihe der Reaktionsfähigkeit der Zinnhaloide gegenüber den verschiedensten Addenden konstatierten auch *P. Pfeiffer* und *O. Halperin*[1]). Das Zinntetrachlorid raucht an der Luft äusserst stark, bildet fünf verschiedene Hydrate mit 3, 4, 5, 8 und 9 Mol Wasser[2]) und wird auch am reichlichsten von der Faser aufgenommen. Stannibromid reagiert mit der Luftfeuchtigkeit schon weniger prompt, bildet nur ein Hydrat mit 4 Mol Wasser[3]) und wird auch von der Seide bedeutend spärlicher aufgenommen. Stannijodid raucht an der Luft gar nicht, bildet auch kein Hydrat und wird von der Seidenfaser nicht aufgenommen.

Seide ist imstande, Zinntetrachlorid aus einer xylolischen Lösung aufzunehmen und es frägt sich nun, ob diese Aufnahme die Folge einer chemischen Reaktion ist, oder ob sie mit Adsorptionsvorgängen zusammenhängt. Da die Zusammensetzung des Produktes einer chemischen Reaktion unabhängig ist von der Konzentration, während die letztere bei der Adsorption eine dominierende Rolle spielt, so war es angebracht, nach dieser Richtung hin Versuche anzustellen. Entsteht eine chemische Verbindung zwischen Seidenfaser und Stannichlorid, so ist dies nicht auf eine Jonenreaktion zurückzuführen, die momentan verläuft, sondern auf eine Molekülverbindung, eine Art Kom-

[1]) Z. anorg. Ch. **87**, 335 (1914).

[2]) *Meyerhoffer.* Bull. Soc. chim. de Paris (3) **6**, 85 (1891).

[3]) *Raymann* und *Preis.* Ann. **223**, 323 (1884).

plexbildung, deren Verlauf gewöhnlich viel mehr Zeit beansprucht, besonders dann, wenn eines der Reagenzien unlöslich ist. Darum wurde zuerst die geeignetste Chargierungsdauer gesucht. Auf Grund zahlreicher Versuche scheint die Zeit von zwei Stunden am günstigsten zu sein, denn bei längerer Einwirkung wurde eine Abnahme der Charge beobachtet, offenbar infolge von Korrosion der Seide.

Es wurden Lösungen von verschiedener Konzentration hergestellt, diesmal nicht mit Xylol, sondern mit zweimal über Natrium destilliertem Benzol, einfach aus Billigkeitsrücksichten. Der einzige Grund, der mich ursprünglich zur Wahl von Xylol veranlasst hatte, nämlich die grössere Löslichkeit von Stannijodid in Xylol gegenüber Benzol, fiel bei der neuen Versuchsreihe, weil nur mit Zinntetrachlorid gearbeitet wurde, dahin. Das Bromid wurde auch ausgeschaltet, denn die aufgenommene Menge ist doch zu klein, um eindeutige Schlüsse zu erlauben.

Die Lösungen kamen in Erlenmeyerkolben, die mit Calciumchloridröhren verschlossen waren. Zu den Lösungen, die alle gleichviel Stannichlorid, aber wechselnde Mengen Benzol enthielten, brachte ich nun die getrockneten und gewogenen Seidensträngchen, die zwei Stunden bei Zimmertemperatur mit der Lösung unter gelegentlichem Schütteln in Berührung blieben. Dann wurden sie ausgerungen, viermal mit reinem Benzol gewaschen, getrocknet, gewogen und schliesslich verascht.

$Sn Cl_4$ in Grammen	$C_6 H_6$ in Grammen	$Sn Cl_4$ in cm^3	$C_6 H_6$ in cm^3	Gewichtszunahme in %	Aschengewichte in %
10	10	4.40	11.36	11.74	6.95
10	20	4.40	22.72	10.32	6.49
10	50	4.40	56.80	12.10	7.31
10	60	4.40	68.16	12.66	6.80
10	70	4.40	79.52	9.20	6.31
10	80	4.40	90.88	9.27	6.28
10	90	4.40	102.24	10.48	6.41
10	100	4.40	113.6	10.64	6.29
10	200	4.40	227.2	11.12	6.81
10	1000	4.40	1136.	7.56	4.78

Die Genauigkeit der Versuche hängt sehr von der manuellen Geschicklichkeit ab, da dieselben wegen des rasch eintretenden Anziehens der Luftfeuchtigkeit durch die Stannichloridlösungen und durch die damit getränkten Stränge nicht ganz leicht durchzuführen sind. Berücksichtigt man ferner, dass nur der eine der reagierenden Stoffe in Lösung vorliegt, so erscheint die Uebereinstimmung in den erhaltenen Chargezahlen und namentlich in den Aschezahlen (die von dem Fehler der Hydratbildung auf der Faser frei sind), genügend, um auf die Bildung einer chemischen Verbindung schliessen zu dürfen. Adsorption ist an sich in dem Lösungsmittel Benzol entsprechend seiner geringen Oberflächenspannung wenig wahrscheinlich.

Werden die Resultate kurz resumiert, so kann man sagen:

Seide nimmt chemisch aus einer nicht ionisierenden Flüssigkeit Zinntetrachlorid auf und zwar wird Stannichlorid als solches aufgenommen.

Die Gewichtszunahme ist unabhängig von der Verdünnung der verwendeten Zinnchloridlösung. Es handelt sich also um eine echte chemische Reaktion und nicht um einen Adsorptionsvorgang.

4. Zentrifugierversuche.

Der Versuch, der im Folgenden beschrieben wird, könnte an sich sowohl vom Standpunkt der Adsorptionstheorie, als auch vom Standpunkt der chemischen Theorie erklärt werden: doch ist er unverträglich mit der Annahme *P. Sisley's*, die Aufnahme von Stannichlorid beruhe auf einer einfachen Imprägnierung. Getrocknete und gewogene Seidenstränglein wurden in einer wässrigen Zinnchloridlösung, deren Zinngehalt mit Kaliumbromat nach *H. Zschokke*[1]) bestimmt worden war,

[1]) *Fr. Fichter* und *E. Müller*, Ueber die titrimetrische Bestimmung von Zinn mit Kaliumbromat nach H. Zschokke. Chem. Ztg. **37**, 309 (1913).

zwei Stunden lang chargiert. Nachher wurde die Faser ausgerungen und in eine Sedimentierzentrifuge gebracht, deren Reagenzgläser in der Mitte ein aus Kupfer verfertigtes Sieb enthielten, auf welches die Seide zu liegen kam. Es wurde nun fünf Minuten lang zentrifugiert, dann die Seide herausgenommen und die Gewichtszunahme bestimmt. Aus dieser Gewichtszunahme wurde der Stannichloridgehalt berechnet, unter der Annahme, die Gewichtszunahme sei bedingt durch die mechanisch anhaftende unveränderte Flotte. Hierauf wurde der Seidenstrang verascht mit Hilfe von konzentrierter Salpetersäure und die gefundene Zinndioxydmenge auf Zinntetrachlorid umgerechnet. Ist die gefundene Stannichloridmenge grösser als die nach obiger Annahme berechnete, so gibt der Mehrwert die Zunahme des Gewichtes an, die entweder auf chemische Umsetzung oder auf Adsorption zurückzuführen ist.

Da wir im vorigen Abschnitt gesehen haben, dass die Seidenfaser imstande ist, Stannichlorid aufzunehmen und dass dabei sehr wahrscheinlich eine chemische Verbindung entsteht, so erwartete ich von vorneherein eine Differenz zwischen dem aus dem Gewicht der anhaftenden Flotte berechneten und dem tatsächlich gefundenen Zinngehalt in dem Sinne, dass die aufgenommene Stannichloridmenge grösser ist, als sich aus der Bruttozunahme, als imprägnierende unveränderte Flotte gedacht, berechnet. Die Erwartung hat mich nicht getäuscht.

1 g Stannichloridlösung verbrauchen		21.30 cm³	$KBrO_3$
vom Titer		0.9910	
entsprechend . . .		0.2752 g	$SnCl_4$
oder		0.1595 g	SnO_2
Gewicht der Seide nach dem Versuch	=	1.8344 g	
„ „ „ vor „ „	=	0.9887 g	
Gewichtszunahme		0.8457 g	

0.8457 g	unveränderte Flotte enthalten		0.1349 g	SnO_2
	Gesamtasche	0.1683		
	Seidenasche	0.0030 gefunden	0.1653 g	SnO_2
	Differenz . . .		0.0304	

Das heisst, es sind 22.53 % Zinndioxyd mehr gefunden, als sich aus der Gewichtszunahme berechnet, wenn ange-

nommen würde, die Stannichloridlösung habe ohne Reaktion irgendwelcher Art die Seidenfaser durchtränkt. Die Hypothese von der mechanischen Imprägnierung ist also nicht brauchbar, sie muss verlassen werden.

Es sei übrigens darauf hingewiesen, dass *E. Ristenpart*[1]) schon ähnliche Versuche mit ähnlichen Resultaten anstellte, dass er aber andere Schlüsse daraus gezogen hat.

Die eben beschriebene Versuchsanordnung ist geeignet, eine weitere Frage zu beantworten: Spielt die Wertigkeit des Kations bei der Aufnahme von Salzen durch die Seidenfaser eine Rolle? Das ist zu erwarten, wenn die Seidenfaser die Rolle eines chemisch indifferenten, elektronegativen Kolloides spielt, und die Aufnahme des Stannihydroxyds aus dem Stannisalz wie eine Adsorption oder wie die Ausflockung des Kolloids Fibroin aufzufassen ist.[2]) In diesem Fall müsste ein vierwertiges Kation am wirksamsten sein, oder also von ihm am wenigsten aufgenommen werden. Ich wählte nun vier Salze mit ein-, zwei-, drei- und vierwertigem Kation und zwar Natriumchlorid, Bariumchlorid, Aluminiumchlorid und Stannichlorid und stellte davon aequivalente Lösungen her. Die abgewogenen und getrockneten Seidenstränge blieben zwei Stunden mit den Lösungen in Kontakt und wurden dann herausgenommen, zentrifugiert und die Gewichtszunahme bestimmt, aus der wiederum die Menge der anhaftenden Salze berechenbar ist. Anderseits wurde gravimetrisch oder titrimetrisch die anhaftenden Salzmengen bestimmt und aus einer eventuell auftretenden Differenz kann entschieden werden, ob blosse Imprägnierung oder Adsorption bezw. chemische Reaktion stattgefunden hat.

Natriumchloridlösung:

100 g Lösung enthalten . .	12.943	g Na Cl
Gewicht der chargierten Seide	1.9063	g
„ „ „	1.2136	g
„ „ anhaftenden Flotte	0.6927	g

[1]) Färber-Ztg. **20**, 233, 250 (1909).

[2]) Nach *H. Freundlich*, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 354, müssen sich die adsorbierten Mengen ein-, zwei- und dreimaliger Kationen bei der Füllung negativer Suspensionskolloide wie $1 : {}^1/_2 : {}^1/_3$ verhalten.

0.6927 g Flotte enthalten nach Berechnung .	0.0896 g Na Cl
Das anhaftende Natriumchlorid wurde durch mehrmaliges Kochen mit Wasser abgezogen und mit 0.1 n Silbernitratlösung titriert.	
Verbraucht wurden 15.21 cm^3 Ag NO_3, die entsprechen. Die Differenz ist also	0.0889 g Na Cl 0.0007

Natriumchlorid wird somit von Seide weder chemisch gebunden noch adsorbiert, sondern die Natriumchloridlösung tränkt die Seidenfaser, ohne irgendwelche Reaktion damit einzugehen.

Bei der Bariumchloridlösung wurde ähnlich vorgegangen, nur wurde hier das anhaftende Bariumchlorid durch Veraschen der Seide mit Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt.

100 g Lösung enthalten . .	21.595 g $BaCl_2$		
Gewicht der chargierten Seide	1.6663 g		
„ „ Seide	0.9968 g		
„ „ anhaftenden Flotte	0.6695 g	entsprech.	0.1455 g $BaCl_2$
Bariumsulfat wurde gefunden	0.1614 g	„	0.1441 g $BaCl_2$
		Differenz	0.0014

Auch hier also findet einfach mechanische Durchtränkung ohne jede Reaktion statt.

Die mit Aluminiumchlorid imprägnierte Seide wird mit Salpetersäure verascht, das Aluminium als Aluminiumoxyd bestimmt und auf das Chlorid umgerechnet.

100 g Lösung enthalten . .	10.635 g $AlCl_3$		
Gewicht der chargierten Seide	1.7250 g		
„ „ Seide	1.0609 g		
„ „ anhaftenden Flotte	0.6641 g	entsprech.	0.0707 g $AlCl_3$
Aluminiumoxyd wurde gef. .	0.0349 g	„	0.1471 g $AlCl_3$
		Differenz	0.0764 g $AlCl_3$

Beim Aluminiumchlorid findet also ganz ähnlich wie beim Stannichlorid eine Reaktion statt, deren Resultat in einer erheblichen Gewichtszunahme besteht.

Stannichloridlösung:

100 g Lösung enthalten . . 16.613 g $SnCl_4$

Stannichlorid wurde durch Veraschen mit Salpetersäure bestimmt.

Gewicht der chargierten Seide	1.7681 g		
„ „ Seide	1.0276 g		
„ „ anhaftenden Flotte	0.7405 g	entsprech.	0.1230 g $SnCl_4$
SnO_2 wurde gefunden . . .	0.1205 g	„	0.2081 g $SnCl_4$
		Differenz	0.0851 g

Man sieht aus diesen vier Versuchen, dass Seide von Natrium- und Bariumchloridlösung bloss imprägniert wird, während es sich beim Chargieren mit Aluminiumchlorid und Zinntetrachlorid um Adsorption oder chemische Reaktion handeln muss. Die Seide nimmt das Aluminiumchlorid als solches auf und nicht etwa in Form basischer Salze. Das zeigt die folgende Analyse:

Ein mit Aluminiumchloridlösung chargierter und zentrifugierter Seidenstrang wurde in zwei Teile geteilt und in dem einen das Aluminium, im andern das Chlor bestimmt.

In 1.0146 g chargierter Seide wurden 0.0165 g Al_2O_3 gefunden
„ 0.5236 g „ „ „ 0.0771 g $AgCl$ „

$$Al : Cl = 1 : 3.19.$$

Ganz ähnliche Versuche bezüglich der Aufnahme von Stannichlorid hat, wie schon einmal gesagt, *E. Ristenpart* angestellt. Er hat ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Seide stets Zinn und Chlor im Verhältnis 1 : 4 aufnimmt, auch wenn ihr ein basisches Stannichlorid dargeboten wird.

Diese Beobachtungen konnte ich bei einer ganz andern Versuchsanordnung ebenfalls bestätigen. Bekanntlich wurde früher bei der Erschwerung der Seide nicht Stannichlorid, sondern Pinksalz, Ammoniumchlorostannat $(NH_4)_2[SnCl_6]$ angewandt. Ich untersuchte nun das Verhalten von Seide in einer konzentrierten Ammoniumchlorostannatlösung. Die Faser wurde nach zweistündigem Chargieren und Zentrifugieren in zwei Teile geteilt und in dem einen das Zinn als Zinndioxyd und in dem andern das Chlor, nach *Carius*, als Silberchlorid bestimmt.

Gewicht der chargierten Seide . . . . 1.6985 g
„ „ Seide . . . . . 1.0330 g
„ „ Flotte . . . . . 0.6655 g

Zinnbestimmung:

0.8492 g chargierte Seide ergaben Sn = 0.0426 g
SnO_2 = 0.0541 g

Chlorbestimmung:

0.8492 g chargierte Seide ergaben Cl = 0.0617 g
AgCl = 0.2494 g
Sn : Cl = 1 : 4.86

Wäre das Pinksalz nur durch Imprägnation auf der Faser, so müsste das Verhältnis von Sn : Cl = 1 : 6 sein; ebendasselbe müsste man finden, wenn das Pinksalz als Ganzes adsorbiert oder chemisch addiert wäre. Wir finden aber ein viel niedrigeres Verhältnis und müssen daraus den Schluss ziehen, dass aus dem Ammoniumchlorostannat nur das Stannichlorid gebunden wurde. Natürlich kann durch das Zentrifugieren die anhaftende überschüssige Flotte nicht entfernt werden, und statt des theoretischen Wertes 1 : 4 wird eine Zahl gefunden zwischen 1 : 4 und 1 : 6, aber näher an 1 : 4 liegend.

Die Addition von Stannichlorid als solchem geht auch aus der in der Färbereipraxis bekannten Tatsache hervor, dass die Acidität der Beizbäder sich beim Beizprozess nicht ändert. Dies alles würde freilich noch nicht genügen, um entscheiden zu können, ob es sich beim Beizprozess um einen Adsorptionsvorgang oder um eine chemische Reaktion handelt.

Die vier Versuche mit Natrium-, Barium-, Aluminium- und Stannichlorid lassen sich kaum im Sinne einer Adsorption deuten, weil der Unterschied der aufgenommenen Menge zwischen Aluminiumchlorid und Zinntetrachlorid ganz unbedeutend ist.

Wohl aber sprechen alle Erfahrungen, auch diejenigen aus der Praxis, für die Annahme einer chemischen Reaktion, die speziell an das Stannichlorid geknüpft ist. Würde es sich um Aufnahme von Zinnsäure handeln, so müsste jedes Stannisalz, wenn es in wässriger Lösung hydrolysierbar ist,

gleich gut reagieren. Aber man kann nur Stannichlorid für den Zweck verwenden. Alle Vorschläge zur Benützung anderer Stannisalze oder zur Benützung von leicht hydrolysierbaren Salzen anderer Metalle haben sich als unbrauchbar erwiesen. Eine derartige individuelle Auszeichnung eines ganz bestimmten Stoffes ist aber nur denkbar bei echter chemischer Reaktion und wir werden die Hypothese der Adsorption, die durch die Versuche in Benzollösung sowieso hinfällig geworden ist, im Folgenden nicht mehr diskutieren.

Für die Annahme chemischer Reaktionen beim primären Beizprozess muss hier noch die Stimme eines Praktikers, des Herrn *H. Zschokke,* Chemiker in Basel, angeführt werden, der in einer, nicht für die Veröffentlichung bestimmten, Studie schon 1893 die Chargierung als chemische Reaktion zwischen Seidenfaser und Zinntetrachlorid auffasste (Privatmitteilung an Prof. Fichter).

5. Die repetierte Zinnbeizung.

Das Beschweren oder Chargieren der Seide wird ermöglicht durch das alle andern Fasern weit überragende Aufnahmevermögen für bestimmte Stoffe und bezweckt den Seidenfaden voluminöser zu machen, was einem Billigerwerden der Ware gleichkommt. Beim Studium der Geschichte der Seidenerschwerung stösst man deshalb schon zu Ausgang des Mittelalters auf die ersten derartigen Bestrebungen und man kann den Werdegang des Chargierens in drei Perioden einteilen. Während vor 1870 für Couleurs fast ausschliesslich organische Stoffe verwendet wurden, kam mit der Einführung der Zinnsalze die „Charge mixte", eine Kombination von Zinnsalzen mit farblosen Sumachextrakten, auf, die von 1893 an immer völliger von der reinen Mineralcharge, der „Zinnsilikaphosphatcharge", verdrängt worden ist.[1])

[1]) Bezügl. der Geschichte der Seidenerschwerung siehe *F. Severini,* La carica minerale della seta, Atti del VI. Congresso internationale di Chimica applicata, Roma 1906, III. Vol., p. 352—388.

Warum bilden nun gerade die Zinnverbindungen die Grundlage der heutigen Seidenbeschwerung? Aus dem einfachen Grunde, weil durch Behandeln der Seide mit Stannichlorid nicht nur eine einmalige Gewichtsvermehrung zu erzielen ist, sondern weil dieselbe, nach Belieben, durch Wiederholung der Beizung mit jeweils nachfolgender, geeigneter Fixation des neu aufgenommenen Zinntetrachlorides, bekanntlich bis zu einem Grade gesteigert werden kann, der rücksichtslos über die Interessen des Käufers hinwegschreitet. Dass man bei diesem Verfahren weit über das ursprüngliche Gewicht der Seide hinauskommt, zeigt folgende Tabelle, die ich einer Abhandlung *P. Heermanns* entnehme.[1])

1. Zug . .	14.5 %	
		+ 7.6
2. „ . .	22.1 %	
		+ 12.0
3. „ . .	34.1 %	
		+ 13.0
4. „ . .	47.1 %	
		+ 13.9
5. „ . .	61.0 %	
		+ 14.7
6. „ . .	75.7 %	
		+ 15.2
7. „ . .	90.9 %	
		+ 15.6
8. „ . .	106.5 %	
		+ 16.3
9. „ . .	122.8 %	
		+ 17.1
10. „ . .	139.9 %	

Zur Anwendung kam Cuite-Seide. Chargiert wird mit einer Chlorzinnlösung von 30° Bé und es ergibt sich eine fortlaufende Gewichtsvermehrung durch wiederholtes Beizen, wie es die Tabelle zeigt[2]).

Diese merkwürdige Tatsache ist dann auch die Veranlassung gewesen, dass eine Unmenge von Hypothesen zur Erklärung für die repetierte Zinnbeizung herangezogen wurden.

[1]) Färberztg. 1903, S. 422.

[2]) *Secerini* findet loc. cit. im Gegensatz zu *Heermann* bei jedem Zug eine regelmässige Zunahme um rund 12 %.

Aber alle entbehren der direkten Beweisführung, widersprechen sich untereinander und lassen den kritischen Leser unbefriedigt.

Nun habe ich im vorigen Kapitel gezeigt, dass die Seide chemisch Zinntetrachlorid binden kann, d. h. die Seide hat noch freie Valenzen, die durch Stannichlorid abgesättigt werden können. Beim Waschen mit Wasser, beim Fixierungsprozess, wird das Stannichlorid hydrolysiert zu Stannihydroxyd. Wenn nun infolge der Umwandlung von Stannichlorid in Stannihydroxyd die Seidenfaser wieder in Stand gesetzt wird, von neuem Stannichlorid aufzunehmen, so will doch das nichts anderes heissen, als, dass die Seide wieder ihre freien Valenzen zur Verfügung hat, oder, dass die Seide mit ihren ursprünglichen Eigenschaften regeneriert worden ist. Wenn die Erklärung der repetierten Beizung nicht auf Regeneration beruht, so müsste die Bildung von Zinnoxychloriden angenommen werden, wie es *Ley* tut. *Ley's* Hypothese fusst aber von Anfang an schon auf der falschen Voraussetzung, dass die Seidenfaser beim Beizprozess selbst chemisch nicht beteiligt sei, was ich durch die Versuche in Benzollösung und durch den Zentrifugierversuch widerlegt habe.

Wir kommen damit zur präzisen Fassung der Frage: Was für eine Art von chemischer Verbindung entsteht denn zwischen Seide und Zinntetrachlorid, dass sie infolge der Hydrolyse des Stannichlorides die Regeneration der Seide ermöglicht? Um die Frage erschöpfend beantworten zu können, müsste man die chemische Konstitution der Seidenfaser genau kennen; das ist heute noch nicht der Fall. Es bleibt uns also nichts anderes übrig, als die Seide mit ähnlich gebauten chemischen Verbindungen zu vergleichen, und da bei der Spaltung des Fibroins der Seide, wie es die Tabelle für einige der wichtigsten Seidenarten widergibt, ausschliesslich Aminosäuren entstehen, so werden wir also zuerst das Verhalten einfacher Aminosäure gegenüber Stannichlorid zu untersuchen haben.

Tabelle der Spaltungsprodukte versch. Seidenarten.

100 Tl Fibroin von → geben ↓	Italienische Seide[1])	New Chawang Seide[1])	Canton Seide[1])	Schantung Seide[1])	Bengal Seide[1])	Ind. Tussah Seide[1])
Glykokoll	36.0%	19.7%	37.5%	14.5%	30.5%	9.5%
Alanin	21.0%	23.8%	23.5%	22.0%	20.0%	24.0%
Serin	—	1.0%	1.5%	1.8%	1.75%	2.0%
Leucin	1—1½%	1.6%	1.50%	1.0%	1.2%	1.5%
Asparaginsäure . .	—	2.9%	0.75%	1.0%	0.8%	2.5%
Glutaminsäure . . .	—	1.7%	—	1.75%	Spuren	1.0%
Phenylalanin . . .	1—1½%	1.2%	1.6%	1.0%	1.4%	0.5%
Tyrosin	10.0%	9.8%	9.8%	9.7%	10.0%	9.2%
Prolin	—	1.85%	1.0%	2.5%	1.0%	1.0%
	[1]) Emil Fischer und Skita	[1]) E. Abderhalden und A. Rilliet	[1]) E. Abderhalden und Lotte Behrend	[1]) E. Abderhalden und K. Brahm	[1]) E. Abderhalden und James Sington	[1]) E. Abderhalden u. Wladimir Spack
Zeitschr. f. physiologische Chemie . .	**33**, 177 (1901)	**38**, 337 (1908)	**59**, 236 (1909)	**61**, 256 (1909)	**61**, 259 (1909)	**62**, 131 (1909)

6. Aminosäuren und Stannichlorid.

Die Aminosäuren besitzen NH_2 — und COOH-Gruppen, von denen für eine eventuell stattfindende Aufnahme von Stannichlorid wohl hauptsächlich die Aminogruppen verantwortlich gemacht werden müssen. Geben wir den Aminosäuren die allgemeine Formel $A\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}$, so muss konsequenter Weise der Seide die Formel $S\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}$ zukommen, worin S das unbekannte Radikal der Seide wäre, das seinerseits als „Polypeptid", als anhydrisches Kondensationsprodukt einer Reihe von Aminosäuremolekeln mit der immer wieder vorkommenden Gruppe-CO-NH- aufzufassen ist. Zu dieser Annahme fühle ich mich umso mehr berechtigt, als sich im Verlaufe der Untersuchung zeigte, dass in der Tat sehr enge Beziehungen bestehen zwischen den Verbindungen von Seide und Stannichlorid einerseits und den Verbindungen von Aminosäuren und Stannichlorid andererseits.

a) Versuche mit Glykokoll.

Es musste jetzt also zuerst untersucht werden, ob die Aminosäuren ebenfalls Stannichlorid zu addieren vermögen. Dass Zinntetrachlorid Ammoniak addiert, ist eine altbekannte, schon von *H. Davy* festgestellte Tatsache. Am besten untersucht ist eine Verbindung $SnCl_4 . 2NH_3$ von *H. Rose*,[1]) doch gibt *Persoz*[2]) an, dass noch eine ammoniakreichere Verbindung $SnCl_4 . 4NH_3$ existiere. Ich habe mich vergeblich bemüht, das ammoniakreichere Derivat darzustellen und halte seine Existenz unter den üblichen Druck- und Temperaturbedingungen für

[1]) Pogg. Ann. **16**, 63 (1829); **24**, 163 (1832).
[2]) Ann. Chim. Phys. **44**, 315 (1830).

wenig wahrscheinlich. *F. Ephraïm* und *Theo. Schmidt*[1]) haben an Stannijodid acht Ammoniakmolekeln addieren können.

In einer ausserordentlich interessanten Studie haben *P. Pfeiffer* und *J. v. Modelsky*[2]) gezeigt, dass Aminosäuren und Polypeptide mit vielen Neutralsalzen gut kristallisierende chemische Verbindungen geben, die im wesentlichen den drei Typen $Me^{I}X_1$ (Aminosäure)$_1$, $Me^{II}X_2$ (Aminosäure)$_2$, $Me^{III}X_3$ (Aminosäure)$_3$ entsprechen.

Die darauf gestützte Vermutung, dass aus Stannichlorid und Aminosäuren Körper vom Typus $Me^{IV}X_4$ (Aminosäure)$_4$ entstehen müssten, hat sich als richtig herausgestellt, doch fand ich erst nach einigem Suchen die richtigen Versuchsbedingungen.

Um ähnliche Verhältnisse zu haben, wie beim Chargieren der Seide in benzolischer Stannichloridlösung, brachte ich fein pulverisiertes Glykokoll in eine 2 % benzolische Stannichloridlösung, schüttelte energisch durch und liess das Ganze im verschlossenen Gefäss stehen. Nach zwei Stunden wurde das Pulver abgesaugt, mit Benzol kräftig gewaschen und getrocknet. Aeusserlich hatte sich das Glykokoll nicht wesentlich verändert, es hinterliess aber beim Erhitzen in einer Platinschale einen weissen Rückstand von Zinndioxyd und in der klaren wässrigen Lösung des Stoffes konnte Chlorion nachgewiesen werden. Auf Zusatz von Natriumhydroxyd entsteht ein voluminöser gallertartiger Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst. Schon beim blossen Kochen der Verbindung mit Wasser fällt der Niederschlag aus. Alle diese Reaktionen sprechen für eine Aufnahme von Stannichlorid. Beim quantitativen Analysieren konnten indes keine rationellen Verhältnisse zwischen Zinn, Chlor und Stickstoff gefunden werden, was auch nicht verwunderlich ist, denn Glykokoll ist absolut unlöslich in Benzol, kann also durch Zinntetrachlorid nur an der Oberfläche angegriffen werden, während im Innern der Körner sich noch unzersetztes Glykokoll befindet. Das wich-

[1]) B. **42**, 3856 (1909).

[2]) Ztschr. physiol. Ch. **81**, 329 (1912); **85**, 1 (1913).

tigste Resultat der quantitativen Analyse ist die Feststellung, dass Zinn und Chlor im Verhältnis von 1 : 4 in dem Stoff enthalten sind.

Bei den folgenden Analysen wurden die Stickstoffbestimmungen nach der *Kjeldahl'schen* Methode ausgeführt. Das Zinn wird als Zinndioxyd zur Wägung gebracht, indem der Zinnchlorid-Aminosäurekörper im Porzellantiegel, mit konz. Salpetersäure übergossen, auf dem Wasserbad eingedampft wird, um das Stannichlorid zu zerstören. Dann wird nochmals mit konz. Salpetersäure versetzt um allfällige Reste von Chlorzinn zu zersetzen; gleichzeitig steigert man die Temperatur. Es tritt Verkohlung der organischen Substanz ein und schliesslich wird im offenen Tiegel geglüht bis das zurückbleibende Zinndioxyd in der Kälte rein weiss erscheint. Zur Chlorbestimmung wird mit Salpetersäure und Silbernitrat nach *Carius* im Einschmelzrohr erhitzt, der Niederschlag mit wässrigem Ammoniak in ein Becherglas gespült, aufgekocht und die erhaltene Lösung zur Entfernung der im Rohr durch die Salpetersäure entstandenen Zinnsäure filtriert. Mit verd. Salpetersäure wird aus dem Filtrat Silberchlorid wieder gefällt und im Goochtiegel zur Wägung gebracht.

Eine etwas reichlichere Aufnahme von Stannichlorid wurde durch Erwärmen der benzolischen Suspension des Glykokolls erreicht, aber Verbindungen mit rationellen Verhältnissen gewann ich auch dabei nicht. Ein äusserst feines fortgesetztes Zermahlen des Glykokolls während des Kontaktes mit der benzolischen Zinntetrachloridlösung bot noch am meisten Aussicht auf brauchbare Resultate. Ich konstruierte mir deshalb eine Kugelmühle, wie sie *Thiele* und *Lachmann*[1]) beschreiben. So leistungsfähig der Apparat auch in manchen Fällen ist, für meinen Zweck hat er sich nicht bewährt.

Ein Gemisch von 5 g pulverisiertem Glykokoll, zusammen mit 10 g Stannichlorid und 50 cm^3 zweimal über Natrium destilliertem Benzol, wurde zehn Stunden in der rotierenden Kugelmühle zur gegenseitigen Einwirkung gebracht. Das ungelöste Pulver wurde nachher herausgenommen, mit Benzol

[1]) Ann. 288, 292 (1895).

gewaschen, im Schwefelsäureexsikkator getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab

$$Sn = 4.59\,\%,\ Cl = 5.86\,\%\ \text{und}\ N = 15.74\,\%$$
$$Sn : Cl : N = 1 : 4 : 27.5.$$

Bei Wiederholung und Verlängerung der Rotationszeit liessen sich keine wesentlich besseren Verhältnisse erzielen, d. h. keine Vermehrung der Stannichloridmenge auf ein Atom Stickstoff resp. eine Molekel Glykokoll.

b) Versuche mit Alanin.

Auf Grund einer gelegentlichen Beobachtung hoffte ich nun mit Alanin zu besseren Ergebnissen zu kommen. Uebergiesst man Alanin mit benzolischer Stannichloridlösung, so bemerkt man ein eigentümliches Aufquellen der einzelnen Kristallnädelchen, was auf eine an der Oberfläche der Individuen sich abspielenden Reaktion schliessen lässt. In der Tat ergab dann auch ein Versuch in der Kugelmühle bedeutend günstigere Resultate in Bezug auf die Chlorzinnaufnahme. Bei zwanzigstündiger Einwirkung war das Verhältnis von

$$Sn : N = 1 : 6.1$$

und bei dreissigstündiger Einwirkung

$$Sn : N = 1 : 5.28.$$

Im Apparat waren 2 g Alanin (Mol. gew. = 89) und 5.8 g Stannichlorid (Mol. gew. 260.8), also 1 Mol Aminopropionsäure auf 1 Mol Chlorzinn und 50 cm^3 Benzol. Bei Wiederholung und gleichzeitiger Verlängerung der Versuchsdauer konnte keine Erhöhung des Stannichloridgehaltes mehr erzielt werden. Es wurden deshalb die Versuche mit der Kugelmühle aufgegeben, besonders da eine weitere Beobachtung auf neue Wege wies.

Uebergiesst man Alanin im Reazenzglas mit reinem Zinntetrachlorid, so quillt es auf. Erwärmt man aber gleichzeitig, so erhält man eine dicke syrupöse durchsichtige Masse, in der die einzelnen Kristalle nicht mehr zu erkennen sind, und die sich in Alkohol auflöst nicht aber in Benzol. Demgemäss wurde im Bombenrohr ein entsprechender grösserer Versuch angesetzt: 5 g Alanin, 10 g Chlorzinn und 10 cm^3 Benzol wurden ins Rohr eingeschlossen und im Schiessofen auf 140 -150° erhitzt.

Höher darf man mit der Temperatur nicht gehen, da sonst Zersetzung der organischen Substanz unter Braunfärbung und Verkohlung eintritt. Man lässt solange im Ofen, bis die Masse schön durchsichtig und glasig geworden ist, was beim gelegentlichen Herausnehmen am Morgen vor dem Anheizen zu kontrollieren ist. Das erhaltene Kondensationsprodukt ist meistens durch geringe Zersetzung gelb gefärbt, vollkommen durchsichtig und glasartig und in der Kälte sehr spröde. Dass es sich nicht um unverändertes Alanin handeln kann, ergibt sich ohne weiteres aus der bekannten Tatsache, dass Aminosäuren im allgemeinen überhaupt keinen Schmelzpunkt aufweisen und dass das Alanin im speziellen bei 200° sublimiert und bei höherer Temperatur sich zersetzt: hier aber tritt schon bei 145° ein deutliches Schmelzen ein. Zur Analyse muss der Körper noch nach Möglichkeit gereinigt werden, da er häufig Chlorzinn einschliesst. Durch Zermahlen unter Benzol in einer Reibschale wird das anhaftende Stannichlorid entfernt und das äusserst hygroskopische Pulver rasch abgesaugt, nochmals mit Benzol gewaschen und schliesslich im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 1.8366 g Substanz gaben 0.4486 g SnO_2
II. 0.5690 g „ „ 0.5181 g $AgCl$
III. 1.3210 g „ verbrauchten nach Kjeldahl 8.57 cm^3 n HCl.

Ber. für $SnCl_4(CH_3CH[NH_2]COOH)_4$

		Gefunden		
		I	II	III
Sn . .	19.29	19.25	—	—
Cl . .	22.99	—	22.94	—
N . .	9.08	—	—	9.09
Verhältnis Sn : Cl : N =	1 : 4 : 4	1 :	4 :	4.01

Diese Zahlen stimmen recht gut auf einen Körper von der Zusammensetzung

$$SnCl_4(CH_3CH[NH_2]COOH)_4.$$

Das Präparat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Wird es in Wasser gelöst und gelinde erwärmt, so erfolgt

prompte Zinnhydroxydabscheidung. Es ist also möglich, bei Aminosäuren ähnliche Additionsverbindungen mit Stannichlorid von bestimmter chemischer Zusammensetzung zu erhalten, wie bei der Seide, nur mit dem Unterschied, dass wir hier ein chemisch einheitliches Individuum von einfacher Zusammensetzung vor uns haben, während das bei der Seide aus begreiflichen Gründen nicht der Fall ist.

Selbstverständlich muss Alanin auch in wässriger Lösung mit Stannichlorid reagieren und das untersuchte Additionsprodukt liefern: Doch ist es unmöglich, den Stoff aus diesem Lösungsmittel zu isolieren, da er sich darin viel zu leicht auflöst.

Aus demselben Grunde ist es mir bis jetzt nicht gelungen, das Additionsprodukt von Alanin und Stannichlorid in kristallisiertem Zustand zu erhalten: in Wasser und Alkohol löst es sich spielend leicht, in Benzol überhaupt nicht.

Die Tatsache, dass die Addition in Benzol ohne Schwierigkeit erfolgt, ist vollkommen vergleichbar den Versuchen zur Seidenerschwerung mit benzolischen Stannichloridlösungen und beweist in beiden Fällen, dass es sich um chemische Verbindung und nicht um Adsorption oder so etwas handelt.

Die Zusammensetzung des amorphen Additionsproduktes ist — auch wenn man von der guten Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten absieht — ein sicherer Beweis für das Vorliegen echter chemischer Verbindung, insofern der Ansatz im Rohr auf vier Molekeln Alanin etwa vier Molekeln Stannichlorid enthält, während das fertige Produkt auf vier Molekeln Alanin nur e i n e Molekel Stannichlorid bindet.

Mit Glykokoll wurde ein ähnlicher Versuch angestellt. Es resultierte auch eine glasige Masse, die aber schon ziemlich stark zersetzt und dunkel gefärbt war.

c) Versuche über Aenderung der Löslichkeit.

Der einfachste Weg zur Darstellung von Additionsprodukten aus Stannichlorid und Aminosäuren, das Versetzen einer Aminosäurelösung mit einer Stannichloridlösung unter Fällung des

gesuchten Stoffes, führt, wie oben schon bemerkt, nicht zum Ziel: denn fast sämtliche Aminosäuren sind einzig in Wasser löslich und gerade in diesem Lösungsmittel ist beim Zusammengiessen der beiden Komponenten kein Niederschlag zu erhalten. Aber, dass Reaktionen stattfinden, lässt sich unter Umständen doch erkennen. So sind Glykokoll und Alanin praktisch vollkommen unlöslich in Alkohol, Essigäther oder Eisessig: aber es erfolgt Lösung, wenn man Glykokoll oder Alanin mit Zinntetrachlorid-haltigem Alkohol, Eisessig oder Essigäther übergiesst. Eine solche Aenderung der Löslichkeit kann aber nur von der Entstehung einer neuen chemischen Verbindung herrühren. Das oben beschriebene Additionsprodukt

$$Sn\,Cl_4\,(CH_3\,CH\,[NH_2]\,COOH)_4$$

ist ja auch in Alkohol löslich.

Quantitativ gemessen wurde die Löslichkeitsänderung in Wasser beim Tyrosin. (1 Teil Tyrosin löst sich in 2454 Teilen Wasser von 20°).[1]) Ich gab zu einer abgewogenen Menge Tyrosin eine abgewogene Menge Stannichloridlösung von bekanntem Gehalt und liess die beiden Stoffe in einer Glasstöpselflasche während 24 Stunden bei 20° im Thermostaten aufeinander einwirken. Hierauf spühlte ich die Suspension in einen gewogenen Goochtiegel, wusch mit Alkohol gut nach, trocknete und wog.

Angewandte Tyrosinmenge . . .	1.7747 g	
Nach 24stündigem Behandeln mit 6.2551 g einer Lösung, die 1.0390 g $Sn\,Cl_4$ enthielt, blieben ungelöst	1.3470 g	Tyrosin
gelöst hatten sich also	0.4277 g	
In 5.2161 g Wasser könnten sich lösen	0.0021 g	
Die Löslichkeit ist somit auf das 200-fache gesteigert worden.		
Auf Rechnung von 1.0390 g $Sn\,Cl_4$ kommen	0.4256 g	Tyrosin
oder also 1 Mol $Sn\,Cl_4$	0.58 Mol	Tyrosin

d. h. ein rationelles Verbindungsverhältnis wurde noch nicht erreicht.

[1]) *Erlenmeyer u. Lipp.* A. **219**, 173 (1883).

Leider konnte ich bisher aus den alkoholischen und essigätherischen Lösungen von Glykokoll und Stannichlorid keinen reinen Körper fassen: denn beim Eindampfen in Vakuum hinterblieb stets eine dicke syrupöse Masse, aus der nichts auskristallisierte. Anders bei der Eisessiglösung. Hier kristallisierten ein oder mehrere Körper aus, bei deren Analyse aber keine konstanten Zahlen gefunden wurden. Diese Verbindungen lösen sich in Alkohol und auf Zusatz von Aether scheidet sich salzsaures Glykokoll aus.

d) Hydrolyse der Additionsprodukte.

Löst man das in Benzol dargestellte Additionsprodukt aus Alanin und Stannichlorid von der Formel $Sn\,Cl_4\,(CH_3\,CH\,[NH_2]\,COOH)_4$ selbst in Alkokol und versetzt nachher mit Aether, so erhält man einen weissen pulvrigen Niederschlag, der wie der erste aus Benzol erhaltene Stoff sehr hygroskopisch und deshalb nicht leicht zu behandeln ist. Man lässt den Niederschlag absitzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit ab, bringt schliesslich den Niederschlag auf ein Filter zum Auswaschen mit Aether und trocknet zum Schluss im Vakuum-Schwefelsäureexsikkator. Wegen des raschen Anziehens von Wasser werden die zur Analyse nötigen Wägungen für die drei Bestimmungen unmittelbar nacheinander ausgeführt.

I. 0.3311 g Substanz gaben . . . . . 0.0986 g $Sn\,O_2$
II. 0.2461 g „ „ . . . . . 0.2050 g $Ag\,Cl$
III. 0.4686 g „ verbrauchten n. Kjeldahl 26.90 m^3 $^1/_{10}$ n HCl

Ber. für $Sn\,Cl_3\,OH\,(CH_3\,CH\,[NH_2]\,COOH)_3$

		gefunden		
		I.	II.	III.
Sn	23.34	22.46	—	—
Cl	20.86	—	20.60	—
N	8.24	—	—	8.05
Verhältnis	Sn : Cl : N = 1 : 3 : 3 . . .	1 :	2.99 :	2.91

Die Analysenzahlen stimmen auf einen Körper von der Formel $Sn\,Cl_3\,OH\,(CH_3\,CH\,[NH_2]\,COOH)_3$, der in Wasser leicht löslich ist und beim Erwärmen glatt Zinnhydroxyd abscheidet. Der Alkokol hat also eine partielle Hydrolyse des

ersten Reaktionsproduktes veranlasst; dabei ist von den vier Chloratomen eines durch Hydroxyl ersetzt worden und gleichzeitig eine Alaninmolekel aus der Verbindung ausgetreten. Die Isolierung einer Hydrolysenstufe $Sn\,Cl_3\,OH$ ist nicht verwunderlich: hat doch schon *P. Pfeiffer*[1]) durch einfaches Extrahieren einer frischen wässerigen Stannichloridlösung mit Aether eine Verbindung $Sn\,Cl_3\,OH + H_2\,O + (C_2\,H_5)_2\,O$ erhalten und damit das erste wohldefinierte Uebergangsglied zwischen Stannichlorid und Zinnsäure dargestellt.

Wie oben schon bemerkt, entsteht sowohl aus dem ursprünglichen Körper $Sn\,Cl_4\,(Alanin)_4$ als auch aus dem ersten Hydrolysenprodukt durch Erwärmen in Wasser Zinnhydroxyd, und man muss logischer Weise erwarten, dass sich zwischen dem Stoff $Sn\,Cl_3\,OH\,(Alanin)_3$ und Zinnsäure noch andere Zwischenstufen einschieben. Bei den Alaninderivaten konnte ich indes auf keine Weise neue Zwischenstufen isolieren. Wohl aber gelang dies nach anfänglich ergebnislosen Versuchen schliesslich beim Glykokoll.

Eine durch gelindes Erwärmen hergestellte Lösung aus 5 g Glykokoll, 5 g Stannichlorid und 5 cm^3 Wasser gibt beim Zusatz von 50 cm^3 Alkohol einen dicken weissen Niederschlag. Der ersten Vermutung, die Fällung sei nichts anderes als Glykokoll, widerspricht die Analyse, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen im Vakuumexsikkator folgende Zahlen ergab:

I. 1.1362 g Substanz gaben . . 0.5788 g $Sn\,O_2$
II. 0.6527 g „ „ . . 0.3420 g $Ag\,Cl$
III. 1.0879 g verbr. n. Kjeldahl . . 37.87 cm^3 1/10 n. HCl.

Ber. für $Sn\,Cl\,(OH)_3\,.\,CH_2\,NH_2\,COOH$

		gefunden		
		I	II	III
Sn	42.42	40.14	—	—
Cl	12.67	—	12.94	—
N	5.00	—	—	4.88
Verhältnis Sn : Cl : N	1 : 1 : 1	1 :	1.09	1 : 04

[1]) B. 38, 2466 (1905).

Die Analyse stimmt auf einen Körper von der Zusammensetzung

$$Sn\,Cl\,(OH)_3\,CH_2\,(NH_2)\,COOH.$$

Dass nur eine Mischung von $Sn\,Cl\,(OH)_3$ und Glykokoll vorliegt, ist unmöglich, denn 5 g Stannichlorid in 5 g Wasser gelöst, geben auf Zusatz von Alkohol keine Fällung. Auch sind die in der Literatur beschriebenen Stannioxychloride auf ganz anderem Wege dargestellt worden als durch Fällung mit Alkohol. Wir haben tatsächlich einen neuen Körper vor uns, der sich, wenn er frisch dargestellt ist, in Wasser leicht und klar auflöst. Bei gelindem Erwärmen der Lösung aber scheidet sich Zinnsäure ab, die das Reagenzglas so dick erfüllt, dass man dasselbe umkehren kann, ohne ein Herauslaufen des Inhalts befürchten zu müssen. Bei längerem Aufbewahren nimmt die Löslichkeit ab, auch tritt die Hydrolyse dann viel rascher ein. Filtriert man nach beendeter Hydrolyse vom ausgeschiedenen Zinnhydroxyd ab und dampft das Filtrat ein, so hinterbleiben Kristalle, die als reines Glykokoll identifiziert werden können.

Fassen wir alles zusammen, so ergibt sich, dass der Körper $Sn\,Cl_4\,(CH_3\,CH\,[NH_2]\,COOH)_4$ durch Hydrolyse nacheinander verschiedene Stufen durchläuft. Das gleiche gilt auch für den Glykokoll-Stannichloridkörper, der zweifellos beim Zusammenbringen von Glykokoll und Stannichlorid in wässriger Lösung entsteht und dann zunächst der Formel $Sn\,Cl_4$ (Glykokoll)$_4$ entspricht. Nur konnte in dieser Serie bis jetzt nur eine weitgehend abgebaute Hydrolysenstufe gefasst werden, während in der Alaninreihe die beiden ersten Produkte darstellbar sind.

Wir erhalten also das allgemeine Schema

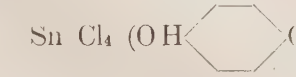
$Sn\,Cl_4$ (Aminosäure)$_4$ → $Sn\,Cl_3\,OH$ (Aminosäure)$_3$ →
$Sn\,Cl_2\,(OH)_2$ (Aminosäure)$_2$ → $Sn\,Cl\,(OH)_3$ (Aminosäure) →
endlich $Sn\,(OH)_4$.

e) Versuche mit Serin, Tyrosin und Fibroïn.

Nicht alle in der Seide vorkommenden Aminosäuren gehen Verbindungen mit Stannichlorid ein. So untersuchte ich auch

das Serin $CH_2\,OH\,CH\,NH_2\,COOH$ in seinem Verhalten gegen Zinntetrachlorid im Bombenrohr. Diese Versuche waren umso notwendiger, als doch bekanntlich gerade das Serin die einzige speziell für Fibroïn und Sericin charakteristische Aminosäure darstellt, und man demnach in ihm den Träger der für die Seide spezifischen Reaktion mit Stannichlorid vermuten konnte. Aber trotz oft und unter den verschiedensten Bedingungen wiederholten Versuchen, gelang es mir nicht, ein reines Einwirkungsprodukt zu fassen. Serin zersetzt sich unter dem wasserentziehenden Einfluss des Stannichlorids tiefgreifend, färbt sich hellbraun und wird von Gasblasen schaumig aufgetrieben.

Anders verhält sich das Tyrosin. Erhitzt man letzteres vorsichtig mit überschüssigem Stannichlorid und Benzol im Bombenrohr auf 160°, bis eine homogene glasige Masse entstanden ist, was manchmal drei bis vier Tage dauern kann, so erhält man einen Körper von der normalen Zusammensetzung:



Analyse

I. 1.0772 g Substanz gaben . . . . . 0.1709 g SnO_2
II. 0.5277 g „ „ . . . . . 0.3194 g $AgCl$
III. 1.0772 g „ verb. nach Kjeldahl . 7.21 cm n HCl

Berech. für $SnCl_4\,C_{36}\,H_{44}\,O_{12}\,N_4$

		gefunden		
		I	II	III
Sn	12.08	12.56	—	—
Cl	14.39	—	14.97	—
N	5.70	—	—	5.91
Verhältnis Sn : Cl : N = 1 : 4 : 4 .		1 :	4.00 :	4.00

Sogar mit reinem nach *Cramer*[1]) dargestelltem Fibroïn konnten Additionsverbindungen und damit für die Beurteilung der praktischen Seidenerschwerung wichtige Daten gefunden werden. Fibroïn, getrocknet und gewogen, wird während einer

[1]) Zeitschr. f. Chemie, **1866**, 23.

Stunde mit benzolischer Stannichloridlösung bei Zimmertemperatur in Berührung gelassen, dann auf ein Filter gebracht, mit Benzol gründlich gewaschen, getrocknet und gewogen

Gewicht des chargierten Fibroïns . . .	0.8164 g	
„ „ reinen „ . . .	0.7633 g	
Gewichtszunahme .	0.0531 g	= 6.96 %
Die Aschenbestimmung ergab	0.0307 g	SnO_2
gegenüber berechnet	0.0307 g	SnO_2.

Nun wurde Fibroïn im Rohr mit Benzol und Zinntetrachlorid auf 140° erhitzt. Es sintert zusammen und ist beim Herausnehmen eine poröse, wie mit Glas überzogene Masse. Die Gewichtsvermehrung in dem neuen Produkt muss durch eine Zinnbestimmung ermittelt werden, da ein vollständiges Loslösen des glasartigen Stoffes von der Bombenrohrwand, also ein quantitatives Herausnehmen und Wägen des chargierten Fibroïns nicht möglich ist.

0.9762 g Substanz gaben . . .	0.1951 g	SnO_2
entsprechend .	0.3369 g	$SnCl_4$
Gewichtszunahme auf $SnCl_4$ berechnet	= 34.52 %	

Eine bedeutende Gewichtszunahme ist der Erfolg. Da Fibroïn das erste Hydrolysenprodukt der Seide und ein Polypeptid ist, so stellt dieser Versuch ein wichtiges Bindeglied dar, zwischen den Ergebnissen, die ich bei den einfachen Aminosäuren einerseits, und bei der Seide andererseits gefunden habe.

Seide addiert in relativ beschränktem Mass Stannichlorid, Fibroïn tut dies bei gewöhnlicher Temperatur auch nur in beschränktem Masse, sättigt aber bei geeigneteren Reaktionsbedingungen seine freien Nebenvalenzen mehr und mehr ab. Die einfachen Aminosäuren sind noch reaktionsfähiger und geben richtige Verbindungen mit einfachen stöchiometrischen Verhältnissen von Zinn zu Stickstoff. Könnte man die Seide auch im Bombenrohr mit Stannichlorid zusammen auf höhere Temperatur bringen (das geht nicht, weil Zersetzung eintritt) so müssten schliesslich die gleichen Ergebnisse wie beim Fibroïn erzielt werden.

f) Vergleichsversuche mit Stannibromid und Stannijodid.

Eine andere Parallele zum Verhalten der Seide liegt in der Reaktionsfähigkeit von Stannichlorid, Stannibromid und Stannijodid gegenüber den einfachen Aminosäuren vor. Ich habe weiter oben gezeigt, dass Stannijodid in xylolischer Lösung von Seide nicht aufgenommen wird. Ebenso mangelhaft reagiert Alanin mit Stannijodid: man kann überhaupt keine einheitliche Verbindung aus diesen Komponenten darstellen. Glasige Massen konnten wohl erhalten werden, aber ihre Zusammensetzung schwankte sehr. Jedesmal wenn ich mit der Temperatur höher ging um eine vollständigere Reaktion zu erzielen, trat Zersetzung ein. Durch folgende Versuchsanordnung lässt sich das träge Verhalten des Zinntetrajodids dem Alanin gegenüber und der grosse Unterschied in der Reaktionsfähigkeit von Stannichlorid und Stannijodid zeigen:

6.24 g $Sn J_4$ (0.01 Mol) in 20 cm^3 Xylol und 2.60 g $Sn Cl_4$ (0.01 Mol) in 20 cm^3 Xylol wurden je in eine Bombenröhre, in der sich 1.78 g Alanin (0.02 Mol) befand, gebracht. Dann wurde so lang erhitzt bis sich die Additionsverbindung von Stannichlorid und Alanin gebildet hatte. Nun wurden die Reaktionsprodukte herausgenommen und gut mit Xylol ausgewaschen: und da es ja hier nicht auf die absoluten Zahlen ankam, sondern nur auf das Verhältnis von Zinn und Stickstoff in den beiden Produkten, so wurde kein Gewicht auf vollkommene Trockenheit gelegt, sondern die Stoffe wurden sofort analysiert.

Das Verhältnis von Sn : N beim $Sn J_4$-körper war 1 : 6.72
„ „ „ Sn : N „ $Sn Cl_4$ „ „ 1 : 4.

Stannijodid und Alanin:

I. 0.5695 g Substanz gaben 0.0730 g $Sn O_2$, entspr. Sn = 10.10 %
II. 1.3977 g „ verbrauchten nach Kjeldahl 7.97 cm^3 n H Cl
entsprechend N = 7.99 %

Verhältnis Sn : N = 1 : 6.72.

Stannichlorid und Alanin:

I. 0.7158 g Substanz gaben 0.1381 g $Sn O_2$ entspr. Sn = 15.21 %
II. 1.1411 g „ verbrauchten n. Kjeldahl
5.85 cm^3 n H Cl entspr. N = 7.15 %

Verhältnis S : N = 1 : 4.

Unter Bedingungen also, wo das Stannichloridadditionsprodukt von der normalen Zusammensetzung entsteht, ist Stannijodid erst zu etwas mehr als der Hälfte addiert worden.

Stannibromid reagiert ebenfalls mit Alanin, viel langsamer als das Chlorid, aber wesentlich besser als das Jodid. Man verfährt ähnlich wie bei der Darstellung des Körpers $Sn\,Cl_4\,(Alanin)_4$.

Analyse

I. 0.7122 g Substanz gaben . . . . . 0.1350 g $Sn\,O_2$
II. 0.3975 g „ „ . . . . . 0.3762 g $Ag\,Br$
III. 0.9234 g „ verbrauchen n. Kjeldahl 4.64 cm^3 n HCl

Ber. für $Sn\,Br_4\,(CH_3\,CH\,[NH_2]\,COOH)_4$

		gefunden		
		I	II	III
Sn	14.97	14.91	—	—
Br	40.28	—	40.34	—
N	7.05	—	—	7.05
Verhältnis Sn : Br : N . .	1 : 4 : 4	1 :	4.04 :	4.03

Die Zahlen stimmen auf den Körper

$$Sn\,Br_4\,(CH_3\,CH\,[NH_2]\,COOH)_4$$

der sich in Alkohol und Wasser löst und beim Erwärmen ebenfalls Zinnhydroxyd abscheidet.

g) Partielle Hydrolyse chargierter Seide.

Wir haben zu Anfang dieses Kapitels die Annahme gemacht, dass die Seide in ihrem chemischen Verhalten dem Zinntetrachlorid gegenüber ähnliche Eigenschaften besitzt wie die Aminosäuren, aus denen sie aufgebaut ist. Dass die Seidenfaser genau so gut wie die Aminosäure chemisch Stannichlorid zu addieren vermag, konnte bewiesen werden. Es frägt sich jetzt nur noch, ob der Hydrolysenverlauf beim Waschen der mit Zinntetrachlorid gebeizten Seide gleich ist, wie bei den aus einfachen Aminosäuren dargestellten Stannichlorid-Additionsprodukten. Da in der Technik nicht mit benzolischer, sondern mit wässriger Stannichloridlösung gearbeitet wird, so ist es für die chemische Theorie des Chargierungsprozesses von grosser Bedeutung, ob die in wässriger Chlorzinnlösung char-

gierte Seide beim Fixieren einen Hydrolysierungsprozess durchmacht, der dem auf Seite 39 aufgestellten Schema gleichkommt.

Zuerst wollte ich mich noch einmal davon überzeugen, dass die Seidenfaser auch wirklich aus einer wässrigen Stannichloridlösung Zinn und Chlor im Verhältnis 1 : 4 aufnimmt. Deshalb wurde ein Seidenstrang in einer solchen Lösung zwei Stunden beschwert, dann zentrifugiert, an der Luft getrocknet und die Gewichtszunahme bestimmt. Alsdann wurde er in zwei Hälften geschnitten und in der einen das Zinn, in der andern das Chlor bestimmt.

Gewicht der Seide nach dem Chargieren . . . 1.0566 g
„ „ „ . . . . . 0.9058 g
Gewichtszunahme 0.1408 g

I. 0.6652 g Substanz gaben 0.0537 g SnO_2 entsprech. 6.36 % Sn
II. 0.3914 g „ „ 0.1239 g Ag Cl „ 7.65 % Cl
Verhältnis Sn : Cl = 1 : 4.03.

Chlor wurde nach *Carius*, Zinn vermittels konz. Salpetersäure und Veraschung bestimmt.

Da nun bekanntlich beim Waschen mit Wasser das aufgenommene Stannichlorid vollständig bis zum Zinnhydroxyd hydrolysiert wird, so musste, wenn eine Zwischenstufe gefunden werden sollte, eine Flüssigkeit zur Anwendung kommen, deren hydrolysierende Kraft geringer ist als diejenige des Wassers. Es wurde daher ähnlich vorgegangen wie bei der Darstellung des Körpers $SnCl_3(OH)[CH_3CH(NH_2)COOH]_3$ und Alkohol als schwach hydrolysierendes Lösungsmittel gewählt.

Die Seide, wie im vorigen Versuch in wässriger Lösung chargiert, wurde nicht mit Wasser, sondern mit Alkohol drei Mal gewaschen und alsdann bei 120° getrocknet. Nach Feststellung der Gewichtszunahme wurde der Strang wieder in zwei Teile zerschnitten und in dem einen das Zinn, im andern das Chlor ermittelt.

Gewicht der chargierten Seide . . . 1.0195 g
„ „ „ . . . 0.9214 g
Gewichtszunahme 0.0981 g

I. 0.5561 g Substanz gaben . . 0.0351 g SnO_2
entsprechend . . . 0.0277 g Sn
oder unter Berücksichtigung der Gewichtszunahme . . . . . 47.04 % Sn

II. 0.4681 g Substanz gaben . . 0.0698 g Ag Cl
entsprechend . . . 0.0173 g Cl
oder unter Berücksichtigung der Gewichtszunahme . . . . . 43.81 % Cl

Verhältnis Sn : Cl = 1 : 3.12.

Es hat also Hydrolyse des aufgenommenen Stannichlorides stattgefunden unter Erreichung der ersten Stufe und die Aehnlichkeit mit der ersten Hydrolysenstufe des aus Alanin und Stannichlorid erhaltenen Additionsproduktes ist evident.

Wenden wir nunmehr die gewonnenen Ergebnisse auf das Problem der praktischen Seidenerschwerung an, so lässt sich ihr Verlauf folgendermassen schildern. Das in Wasser unlösliche Polypeptid Fibroïn verbindet sich mit Stannichlorid zuerst zu einem Additionsprodukt vom Typus $SnCl_4$ (Aminosäure)$_n$, das zum Unterschied von den Additionsprodukten der einfachen Aminosäuren in Wasser unlöslich ist. Es ist einstweilen nicht zu übersehen, wie in einer derartigen Verbindung das Polypeptid Fibroïn wirkt, ob beispielsweise seine Molekel die Rolle von so vielen einfachen Aminosäuremolekeln übernimmt als Stickstoffatome darin enthalten sind.

Durch den Waschprozess wird das primäre Additionsprodukt hydrolysiert und dabei die Verbindung zwischen dem Zinnatom und der Fibroïnmolekel Schritt für Schritt gelockert und schliesslich völlig gelöst, sodass nach beendetem Waschen und Hydrolysieren das Fibroïn wieder im ursprünglichen Zustand vorliegt und bei der repetierten Charge wieder von neuem Stannichlorid aufnehmen kann: es wird sich auch gegenüber Farbstoffen verhalten wie sonst. Da die Verbindung mit dem Stannichlorid bis ins Innere der Faser erfolgt, die durch Hydrolyse entstandene kolloide gelatinöse Zinnsäure aber aus dem Faserkörper nicht mehr herausdiffundieren kann, so muss die Zinnsäure sich im Innern der Faser als durchsichtiges Gel abschlagen und deren Volumen und Gewicht vermehren, ohne

den Glanz, die Farbe, die Elastizität u. s. w. wesentlich zu beeinträchtigen. Bei den Versuchen mit benzolischen Lösungen von Stannichlorid tritt die Reaktion offenbar nur oberflächlich ein, das Reaktionsprodukt umkleidet den Faserkern derart, dass ein weiteres Eindringen der benzolischen Lösung nicht möglich ist, weil die Additionsprodukte von Fibroïn und Stannichlorid in Benzol ebenso unlöslich sind, wie die Additionsprodukte von einfachen Aminosäuren mit Stannichlorid. Denn die Zahlen der Endchargen, die beim Waschen mit Wasser der in benzolischer Zinntetrachloridlösung chargierten Seide erhalten werden, sind kleiner, als diejenigen, die beim Waschen der in wässriger Lösung chargierten Seide beobachtet werden.

Gewicht der in benzolischer Lösung chargierten Seide 1.1874 g
„ der „ 1.0783 g
Gewichtszunahmen durch $Sn\,Cl_4$ 0.1091 g

Nach dem Waschen mit Wasser beträgt die
Gewichtszunahme 0.0693 g
entsprechend 6.42 %.

In der Technik rechnet man mit einer durchschnittlichen Gewichtszunahme von 12 %.

Die Annahme, dass der technische Prozess der Seidenerschwerung auf einer chemischen Reaktion zwischen Fibroïn und Stannichlorid beruhe, erinnert an die neueste Entwicklung der Anschauungen über Färbevorgänge. *K. Gebhard*[1]) begründet die Chemie der Wollfärbungen durch den Vergleich des färberischen Verhaltens von Wolle mit dem von Phenylglyzin, Anthranilsäure und Anthranoylanthranilsäure, und sieht in der Aufnahme von Farbstoffen durch Wolle echte chemische Reaktionen.

h) Seide und Kunstseide beim Chargieren.

Bei Gelegenheit einer Veröffentlichung eines Teiles der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, erhielt Prof. *Fichter* eine Zuschrift von Dr. *E. Stern*[2]) in Hannover, mit dem Einwand,

[1]) Zeitschr. f. angew. Ch. **27**, 247 (1914).

[2]) Vergl. Die Beschwerung der Seide mit Zinnersatzstoffen von Dr. *E. Stern*, Chem. Ztg. **38**, 751 (1914).

die chemische Theorie der Seidenchargierung lasse sich nicht halten, weil auch Kunstseide mit Stannichlorid chargiert werden könne. Eine ähnliche, allerdings vermutlich durch Uebersetzungsfehler verunstaltete Angabe findet sich auch bei *P. Sisley.*[1]) Es interessierte mich deshalb einmal mit den bisher gewonnenen Erfahrungen auch Kunstseide zu untersuchen: Ich verdanke einige Proben davon Herrn Prof. Dr. *E. Bronnert* in Niedermorschweiler bei Mülhausen im Elsass. Meine Versuche erstrecken sich auf Kupferseide der Elberfelder Glanzstoffabriken, und auf Viskose. Zur genaueren Prüfung wurde Kupferseide und Viskose einerseits in benzolischer- und andererseits in wässriger Stannichloridlösung chargiert. Das Ergebnis ist aus den nachfolgenden Daten zu ersehen.

Kupferseide in benzolischer Stannichloridlösung:

5 g $SnCl_4$ in 50 cm³, vorher über Natrium dest. Benzol. Chargierungsdauer 1 Stunde.

Gewicht der chargierten Seide	. .	2.4038 g
„ „	„ . .	2.4447 g
Gewichtabnahme		0.0409 g

Viskose in benzolischer Stannichloridlösung:

5 g $SnCl_4$ in 50 cm³, vorher über Natrium dest. Benzol. Chargierungsdauer 1 Stunde.

Gewicht der chargierten Seide	. .	2.9094 g
„ „	„ . .	2.9346 g
Gewichtsabnahme		0.0252 g

Grundbedingung für das Gelingen der Versuche ist auch hier wieder die absolute Trockenheit des Benzols und gründliches Auswaschen mit Benzol. In beiden Fällen hat keine Gewichtszunahme sondern eine Gewichtabnahme, augenscheinlich durch Korrosion, stattgefunden.

Kupferseide in wässriger Stannichloridlösung von 30° Bé. Chargierungsdauer 1 Stunde.

Gewicht der chargierten Seide	. . .	2.6450 g
„ „	„ . . .	2.6308 g
Gewichtszunahme		0.0142 g oder 0.53 %

[1]) Chem. Ztg. **35**, 621 (1911).

Viskose in wässriger Stannichloridlösung von 30° Bé. Chargierungsdauer 1 Stunde.

Gewicht der chargierten Seide . . .	2.8730 g	
„ „ „ . . .	2.8190 g	
Gewichtszunahme	0.0540 g	oder 1.91 %

Wird echte Seide unter den gleichen Bedingungen chargiert, so erhält man folgende Zahlen:

Gewicht der Seide nach dem Charg. .	1.0692 g	
„ „ „	0.9644 g	
Gewichtszunahme	0.0998 g	oder 10.34 %

Nach dem Chargieren wurde in allen drei Fällen mit kaltem Leitungswasser gründlich gewaschen und nachher getrocknet. Das ganz andere Verhalten der beiden Kunstseidenarten gegenüber der Stannichloridlösung ist deutlich zu erkennen: insbesondere ist der Ausfall der Chargierungsversuche in benzolischer Zinntetrachloridlösung für meine Hypothese wichtig. Bildet doch die Tatsache, dass echte Seide auch aus einer benzolischen Stannichloridlösung Stannichlorid aufnimmt, die Grundlage meiner chemischen Theorie des Beschwerungsprozesses.

Mit der Kunstseide, die in wässrigen Lösungen stark quillt, kann man übrigens einen Versuch durchführen, der sozusagen ein Modell für die in der Einleitung geschilderten Hydrolysetheorien darstellt. Bringt man nämlich die mit Stannichlorid vollgesaugte Viskose nicht in kaltes Wasser, sondern sofort in heisses Wasser, so findet nun die Hydrolyse des im Faserkörper befindlichen Stannichlorids statt, und das entstehende Zinnsäuregel kann nicht mehr heraus. So lässt sich in der Tat eine Art Fixierung der Zinnsäure erzielen: aber die echte Seide fixiert eben Zinnsäure auch wenn man nach dem Stannichloridbad kalt wäscht: und echte Seide, das ist der springende Punkt, nimmt Stannichlorid aus Benzollösung auf, was Kunstseide unter keinen Umständen tut.

i) Seide und andere Salze.

Es musste noch die Frage untersucht werden, ob die Reaktionsfähigkeit der Seide sich auch auf andere Mineralsalze

erstreckt, weil ja nach den Arbeiten von *P. Pfeiffer* die einfachen Aminosäuren-Verbindungen mit den Salzen ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle von den respektiven Typen $Me^{I} X_1$ (Aminosäure)$_1$, $Me^{II} X_2$ (Aminosäure)$_2$, $Me^{III} X_3$ (Aminosäure)$_3$ eingehen. Diese Frage ist bereits gestreift worden in Kapitel 4 und kann für Aluminiumchlorid bejaht werden. Doch wollte ich auch prüfen, ob einzelne Salze nach vollzogener Addition sich infolge von Hydrolyse auf der Seide fixieren lassen. Natrium- oder Bariumchlorid durch Hydrolyse fixieren zu wollen, war von vorneherein aussichtslos. Darum wählte ich als Salz eines zweiwertigen Metalles Zinkchlorid und als Salze dreiwertiger Metalle Aluminiumchlorid und Wismutnitrat und verfuhr folgendermassen: die Seide wurde während zwei Stunden mit der betreffenden Lösung chargiert und nachher mit Wasser gewaschen und getrocknet.

I. Zinkchlorid: 13.63 g in 50 cm³ Wasser.

Gewicht der Seide nach dem Chargieren und Waschen	0.9495 g
„ „ „ vor „ „ „ „	0.9489 g
Gewichtszunahme	0.0006 g

Die Gewichtszunahme ist so gering, dass sie innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

II. Aluminiumchlorid: 5.31 g in 50 cm³ Wasser.

Gewicht der Seide nach dem Chargieren und Waschen	0.9261 g
„ „ „ vor „ „ „ „	0.9094 g
Gewichtszunahme	0.0167 g

entsprechend 1.83 %.

Auch hier ist die Gewichtszunahme unbedeutend, namentlich wenn man sie vergleicht mit der auf S. 24 geschilderten Konzentrationssteigerung der die Faser tränkenden Aluminiumchloridlösung. Aber wenn auch Aluminiumchlorid primär mit Fibroïn reagiert, so kann es doch beim Waschen nicht festgehalten werden, sei es, dass die durch Hydrolyse entstehenden Salze zu leicht löslich sind oder dass die Hydrolyse überhaupt durch die Verbindung mit Fibroïn nicht in dem Masse gefördert wird wie beim Stannichlorid.

III. Wismutnitrat: 12.11 g in 50 cm³ mit Salpetersäure angesäuertem Wasser.

Gewicht der Seide nach dem Chargieren und Waschen	1.2056 g
„ „ „ vor „ „ „ „	1.0304 g
Gewichtszunahme	0.1752 g

entsprechend 17.00 %.

Der bedeutenden Gewichtszunahme beim Arbeiten mit Wismutnitrat steht aber ein Unansehnlichwerden der Seide gegenüber: die Faser glänzt nicht mehr und fühlt sich strohig an.

Der Vollständigkeit halber habe ich auch das Verhalten von Stannochlorid zur Seidenfaser geprüft. Wird Seide während zwei Stunden in einer Lösung von 2 g Stannochlorid in 100 cm³ Wasser chargiert und zentrifugiert, und berechnet man dann aus dem Gewicht der anhaftenden Flotte das ihr entsprechende Stannochlorid, so bleibt die so ermittelte Menge bedeutend hinter der gravimetrisch auf der Faser gefundenen Menge Stannochlorid zurück.

Gewicht der Seide mit anhaftender Flotte	1.8832 g
„ „ „	1.0733 g
Gewicht der Flotte	0.8099 g
das entspricht einem Stannochloridgehalt von . . .	0.0759 g
Bei der Veraschung der Seide mit konz. Salpetersäure wurden 0.1968 g Zinndioxyd gefunden, entsprechend Stannochlorid	0.1551 g
Somit ergibt sich eine Differenz von	0.0792 g

Dies deutet auf eine Adsorption oder chemische Reaktion hin. Aber das aufgenommene Stannochlorid lässt sich beim Waschen mit Wasser nicht festhalten, so dass nur eine untergeordnete Gewichtsvermehrung, ähnlich wie beim Aluminiumchlorid, schliesslich erhalten wird.

Gewicht der Seide nach dem Chargieren mit Stannochlorid und Waschen	1.0390 g
Gewicht der Seide	1.0165 g
Gewichtsvermehrung	0.0225 g
fixierte Menge der Stannoverbindung =	2.21 %

k) Chemische Konstitution der Stannichloridkörper.

Wenn man die oben beschriebenen, mit Hilfe von Stannichlorid dargestellten Additionsprodukte von Aminosäuren nach A. *Werner* koordinativ auffassen und rationell formulieren will, so kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: entweder handelt es sich um Anlagerungsverbindungen

$$[Sn\ Cl_4] \cdot\cdot\cdot\cdot (Aminosäure)_4$$

oder um Einlagerungsverbindungen

$$Cl_4\ [Sn \cdot\cdot\cdot\cdot Aminosäure_4]$$

Entsteht eine Anlagerungsverbindung, so sind die substituierten Aminosäuremolekel mit dem Metallatom oder mit den vier Chloratomen durch Nebenvalenzen verbunden. Die Bindungsverhältnisse zwischen Zinn und Chlor ändern sich durch die Addition nicht und infolgedessen wird sich auch die elektrolytische Leitfähigkeit von Stannichlorid durch Hinzutritt der Aminosäuren nicht wesentlich ändern. Ganz anders aber, wenn eine echte Einlagerungsverbindung entsteht. Hier wandert für jedes in die innere Sphäre um das Zinnatom eintretende Aminosäuremolekül ein ionogen gebundenes Chloratom in die äussere Sphäre, was eine starke Zunahme der Leitfähigkeit zur Folge haben muss.

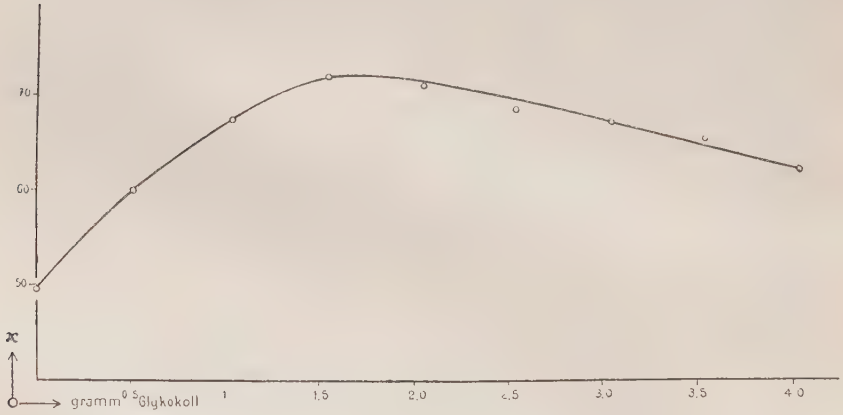
Die Leitfähigkeit von reinem Stannichlorid ist praktisch gleich Null, diejenige der wässrigen Stannichloridlösung hängt von der Verdünnung ab und ist für konzentrierte Lösungen nach *Kohlrausch*[1]) sehr gering. Trägt man in eine wässrige konzentrierte Lösung von Stannichlorid mit bekanntem aber kleinen Leitvermögen nach und nach kleine Mengen gepulvertes Glykokoll ein, so sollte sich die Bildung einer Einlagerungsverbindung durch starke Zunahme der Leitfähigkeit deutlich bemerkbar machen. Dies ist aber nicht der Fall.

Die Stannichloridlösung die zur Anwendung kam, war 9.91 normal (1000 cm^3 Lösung enthalten 844.72 g $Sn\ Cl_4$). Die Widerstandskapazität des Gefässes wurde zu 3.0403 bestimmt. Es ergaben sich nach dem jeweiligen Eintragen von 0.5 g gepulvertem Glykokoll für z folgende Werte:

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **33**, 257 (1900).

			$\varkappa$	= 0.004949 ohne Glykokollzusatz
+ 0.5 g	Glykokoll	. .	$\varkappa$	= 0.006007
+ 0.5 g	„	. .	$\varkappa$	= 0.006810
0.5 g	„	. .	$\varkappa$	= 0.007365
+ 0.5 g	„	. .	$\varkappa$	= 0.007319
+ 0.5 g	„	. .	$\varkappa$	= 0.007132
+ 0.5 g	„	. .	$\varkappa$	= 0.007085
+ 0.5 g	„	. .	$\varkappa$	= 0.006947
+ 0.5 g	„	. .	$\varkappa$	= 0.006675

Trägt man die gefundenen Werte in ein Koordinatensystem ein, so erhält man folgende Kurve:



Dass die Leitfähigkeit enorm zunimmt, kann man nicht behaupten. Die kleinere anfängliche Steigerung derselben erklärt sich offenbar auf eine andere Weise. Stannichlorid hydrolysiert viel leichter bei Anwesenheit von Glykokoll, was folgender Versuch zeigt. Erwärmt man eine Stannichloridlösung (20 g Stannichlorid in 100 cm^3 Wasser) im Reagenzglas, so verändert sich die Lösung nicht. Gibt man aber vor dem Erwärmen eine Messerspitze voll gepulvertes Glykokoll hinzu, so tritt beim Erwärmen sofort Ausscheidung von $Sn(OH)_4$ auf.

Zinnhydroxyd ist das Endprodukt einer weitgehenden Hydrolyse, deren Zwischenstufen in der Kälte schon entstehen. Entsteht aber auch nur eine Spur eines solchen Zwischen-

produktes, so tritt natürlich auch Salzsäure auf, die dann ihrerseits die Leitfähigkeit heraufdrückt. Bei weiteren Zusätzen von Glykokoll nimmt übrigens diese Steigerung rasch ab: auf jeden Fall ist nicht das Phänomen zu konstatieren, das bei der Bildung einer Einlagerungsverbindung zu erwarten wäre.

Es scheint mir darum am besten, die Konstitution der Additionsprodukte aus Stannichlorid und Aminosäuren als Anlagerungsverbindungen zu betrachten. Mit dieser Anschauung steht im besten Einklang das Verhalten der Additionsprodukte bei der Hydrolyse. Wenn die Chloratome mit ihren Nebenvalenzen die Aminosäuremolekel an sich ketten, so wird natürlich beim sukzessiven Antritt der Chloratome auch die Fähigkeit zur Bindung von Aminosäuremolekeln Schritt für Schritt abnehmen, und die Serie der Hydrolysenprodukte lässt sich dann ganz ungezwungen ableiten und voraussehen im Sinne der Formeln:

$$\left[Sn\ Cl_4\right]\ (Aminosäure)_4 \qquad \left[Sn\ \overset{Cl_3}{OH}\right]\ (Aminosäure)_3$$

$$\left[Sn\ \overset{Cl_2}{(OH)_2}\right]\ (Aminosäure)_2 \qquad \left[Sn\ \overset{Cl}{(OH)_3}\right]\ (Aminosäure)_1$$

was in voller Uebereinstimmung steht zu den Formeln der oben beschriebenen Hydrolysenprodukte.

---

7. Die Zinnsilicophosphatcharge.

Die Technik begnügt sich nicht mit der blossen Fixierung des durch die Seidenfaser aufgenommenen Zinnsalzes durch Wasser, sondern sie trachtet den Glanz und den Griff der Seide möglichst zu steigern oder ihn wenigstens nicht zu verlieren und gleichzeitig das Gewicht noch zu vermehren. Denn die Chlorzinnbäder reichern sich mit der Zeit mit Kalksalzen, die vom Waschwasser herrühren, an und schlagen sich auf der Seide nieder, was unter Umständen Anstände in der weitern

Verarbeitung des Materials herbeiführen kann, falls die Seide nicht Gelegenheit findet, in den weitern Operationen den Kalkgehalt zu vermindern. Diese Gelegenheit wird der Seide im Natriumphosphatbad geboten.[1])

Die Wahl gerade dieses Salzes ist indes nicht nur durch die Befürchtung wegen der Kalksalze bedingt, sondern die Seide wird im Phosphatbad schwerer und beim Zurückgehen auf Stannichlorid wird dann eine weit bedeutendere Menge Zinnsäure aufgenommen, als wenn nur mit Wasser gewaschen worden wäre. Dem letzten Phosphatbad folgt gewöhnlich noch ein Wasserglasbad oder manchmal wird zwischen dem letzten Phosphat- und Wasserglasbad noch ein Aluminiumsulfatbad eingeschaltet.

Der Mechanismus dieser weiteren Operationen soll im Anhang an obige Besprechung der Hauptreaktion der Chargierung etwas näher diskutiert werden. Die zur Erklärung der vielen Probleme von mir angestellten experimentellen Untersuchungen machen noch keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sondern sie sollen nur einige Grundfragen beantworten.

Dass reine Seide kein Natriumphosphat oder Natriumsilikat zurückbehält, ist eine altbekannte Tatsache, daher muss die im Innern der Seidenfaser lagernde Zinnsäure dafür verantwortlich gemacht werden. Es müssen sich darum die in Betracht fallenden Reaktionen mit reiner Zinnsäure, bei völliger Abwesenheit der Seidenfaser, quasi im Reagenzglas ausführen lassen. Auf dieser Grundlage habe ich alle folgenden qualitativen und quantitativen Versuche aufgebaut.

Schon lange, seit *Reynoso,* verwendet man sogenannte Meta-Zinnsäure in der analytischen Chemie, zur Trennung der Phosphorsäure von den Kationen in der Schwefelammoniumgruppe. In neuerer Zeit hat dann W. *Mecklenburg*[2]) gezeigt, dass zwischen Phosphorsäure und Zinnsäure keine chemische Reaktion stattfindet, sondern bloss Adsorption, und dass die verschiedenen Zinnsäuren, von denen er je nach der Tem-

[1]) Vergl. Jenckel, Färber-Ztg. 1905, S. 97—99.

[2]) Z. anorg. Ch. **64**, 368 (1909); **74**, 207 (1912).
Z. phys. Ch. **83**, 609 (1913).

peratur bei der Darstellung fünf Standardmuster darstellte, sich nur durch ihre Teilchengrösse von einander unterscheiden. *Mecklenburg* empfiehlt wegen der viel energischeren Adsorption zur Ausscheidung von Phosphorsäure im Gang der qualitativen Analyse, an Stelle der bei hoher Temperatur bereiteten „Meta-Zinnsäure" ein bei möglichst niedriger Temperatur dargestelltes reines Zinnsäuregel, welches nun bereits von der Firma *C. A. F. Kahlbaum* in den Handel gebracht wird. Mit derartigem *Mecklenburg*'schen Zinnsäuregel sind fast alle nachstehenden Versuche ausgeführt worden.

10 cm^3 einer gegebenen Natriumphosphatlösung mit dem Salz $Na_2 H PO_4$ verbrauchten 33.10 cm^3 0.1 n Salzsäure. Wurde die gleiche Natriumphosphatlösung mit Zinnsäuregel gekocht, so musste nur noch 22.47 cm^3 0.1 n Salzsäure zur Neutralisation von 10 cm^3 Phosphatlösung verwendet werden: das Salz $Na_2 H PO_4$ war also von der Zinnsäure aufgenommen worden. Von der Zinnsäure ging durch die Behandlung mit Natriumphosphat nichts in Lösung, denn durch Ansäuren und Einleiten von Schwefelwasserstoff, in die vom Gel abfiltrierten Lösung, konnte keine Fällung beobachtet werden. Dieser vorläufige Versuch galt nur der Orientierung.

Die Hauptfrage, die sich mir sofort aufdrängte, bezieht sich nun darauf: wenn bei der Aufnahme von Natriumphosphat durch Zinnsäure eine chemische Reaktion stattfindet, so muss selbstverständlich die Base oder die Säure des Natriumphosphats der Träger der Reaktion sein und in erster Linie von der Zinnsäure verschluckt werden. Aber auch im Falle einer Adsorption kommt es häufig vor, dass das Adsorptionsmittel eine Trennung des Salzes in Base und Säure bewirkt: ein Beispiel, das den vorliegenden Fall sehr nahe berührt, ist von *J. M. van Bemmelen*[1]) bei Kieselsäure beobachtet worden, die aus $Na_2 H PO_4$ Alkali adsorbiert unter Bildung des Salzes $Na H_2 PO_4$.

Es war also vor allem genau zu untersuchen, ob bei der Adsorption von $Na_2 H PO_4$ durch kolloide Zinnsäure das Ver-

[1]) Vergl. *J. M. van Bemmelen*, ges. Abhandlgn. 58, 67, 90, 405, 421, 427.

hältnis von $Na^{\cdot}$ zu PO_4''' in der Lösung geändert wird oder nicht. Dazu diente folgender Versuch:

In zwei 250 cm³ fassenden Masskolben wurde je 25 g $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$ gebracht. Masskolben 1 wurde bis zur Marke aufgefüllt. Der zweite Kolben enthielt ausserdem noch 20.00 g Zinnsäuregel und wurde zuerst nur halb aufgefüllt, damit gehörig durchgeschüttelt werden konnte. Nach dem Füllen bis zur Marke liess ich das Gel gründlich absitzen, da ein Filtrieren desselben kaum gelingt.

Nun verbrauchten

20 cm³ Lösung aus Masskolben I . 22.63 cm³ 0.5 n HCl
20 „ „ „ „ II . 21.61 „ „ „

Daraus lässt sich berechnen, dass 0.9156 g Natriumphosphat von der Zinnsäure aufgenommen wurde. Da ich vorher eine gleiche Menge Gel, wie sie im Kolben II lag, im Porzellantiegel geglüht hatte, war es mir ausserdem möglich zu untersuchen, ob zwischen dem Trockengehalt der kolloiden Zinnsäure an Zinndioxyd und dem Natrium des aufgenommenen Phosphats eine rationelle Beziehung besteht.

20.00 g Gel geglüht geben . . 1.9543 g SnO_2
somit $Sn : 2\,Na = 1 : 1.1932$.

Ein einfaches stöchiometrisches Verhältnis ist demnach nicht vorhanden.

Zur Feststellung der Verhältnisse von $Na^{\cdot}$ und PO_4''' der Lösungen in Masskolben I und II wurde in je 25 cm³ Lösung eine Natrium- und Phosphorsäure-Bestimmung ausgeführt.

In 25 cm³ Lösung aus Masskolben 1
wurden gefunden . . 0.7877 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.6720 g PO_4
und . . 1.0050 g Na_2SO_4 = 0.3259 g Na
$Na : PO_4 = 2 : 1$.

In 25 cm³ Lösung aus Masskolben 2
wurden gefunden . . 0.7527 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.6422 g PO_4
und . . 0.9597 g Na_2SO_4 = 0.3112 g Na
$Na : PO = 1.99 : 1$.

Somit hat sich die chemische Zusammensetzung der Na_2HPO_4-lösung nicht geändert und alles spricht für eine Adsorption des Salzes als Ganzem. Bei der Phosphatbehandlung

der mit Zinnsäure beladenen Seide wird übrigens dieselbe Beobachtung täglich im Grossen gemacht. Die mit Stannichlorid chargierte und ausgewaschene Seide reagiert allerdings stets noch etwas sauer und vermindert dadurch die Alkalinität des Phosphatbades; aber der Hauptsache nach bleibt das Verhältnis von Säure und Base in den Phosphatbädern vollkommen unverändert, was sich nur erklären lässt, wenn das Na_2HPO_4 als Ganzes herausgenommen wird.[1])

Da bei echter Adsorption die Konzentration der Lösung des zu adsorbierenden Stoffes eine dominierende Rolle spielt, war es notwendig, die Abhängigkeit der Aufnahme des Natriumphosphats von der Konzentration zu prüfen.

Je 20 g Zinnsäuregel wurden während sechs Stunden mit Lösungen, die alle gleichviel Natriumphosphat, aber wechselnde Mengen Wasser enthielten, unter häufigem Umrühren in Berührung gelassen. Nachher wurde, um den Niederschlag dichter zu bekommen, kurze Zeit bis zum Siedepunkt erwärmt und über Nacht zur Klärung aufgestellt. Darauf wurden entsprechende Volumina der Lösungen herauspipettiert und mit 0.5 n Salzsäure titriert.

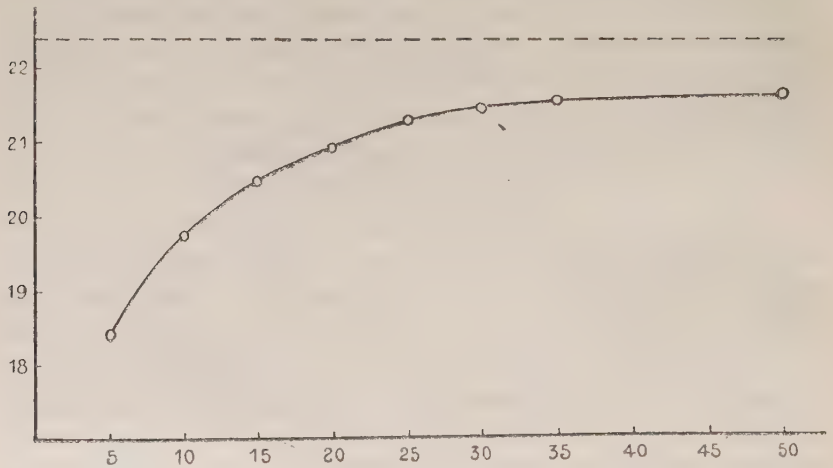
50 cm³ Lös. enth. 20 g $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$ u 20 g $Sn(OH)_4$		10 cm³ verb. 18.40 cm³ 0.5 n HCl	
100 „ „ „ „ „ „ „		20 „ „	19.78 „ „
150 „ „ „ „ „ „ „		30 „ „	20.47 „ „
200 „ „ „ „ „ „ „		40 „ „	20.87 „ „
250 „ „ „ „ „ „ „		50 „ „	21.29 „ „
300 „ „ „ „ „ „ „		60 „ „	21.38 „ „
350 „ „ „ „ „ „ „		70 „ „	21.51 „ „
500 „ „ „ „ „ „ „		100 „ „	21.58 „ „

Ohne Zusatz von Zinnsäuregel hätten für die herausgenommenen, jedesmal ein Fünftel des Gesamtvolumens entsprechenden Proben immer 22.32 cm³ 0.5 n Salzsäure verwendet werden müssen. Die jeweilige Differenz gegenüber dieser Zahl gibt in Kubikzentimetern ausgedrückt, die vom Zinnsäuregel adsorbierte Menge des Natriumphosphats an.

Trägt man die zur Titration kommenden Kubikzentimeter als Abszissen und die zugehörige Anzahl der verbrauchten

[1]) Vergl. *P. Heermann* Färber-Ztg. **16**, 323, 340 (1906). Chem. Ztg. **38**, 193, 211 (1914).

Kubikzentimeter 0.5 n Salzsäure als Ordinaten in ein Koordinatensystem ein, so erhält man folgende Kurve:



Der Verlauf der Kurve beweist, dass Natriumphosphat von Zinnsäure adsorbiert, nicht chemisch gebunden wird. Dabei ändert sich die Alkalinität der Natriumphosphatlösung nicht. In der technischen Literatur über Zinnphosphatcharge ist wie oben erwähnt, diese Tatsache ebenfalls festgelegt. Dagegen findet sich doch sehr häufig die Behauptung, beim Auswaschen der mit Phosphat beladenen Zinnsäure gehe Natriumhydroxyd durch Hydrolyse ins Waschwasser, und es bleibe auf der Faser ein „Zinnphosphat" zurück.

Nach meinen Erfahrungen lässt sich aber auch mit heissem Wasser dem Zinnsäurephosphatniederschlag nur anhaftendes Natriumphosphat vom richtigen Verhältnis entziehen, ohne dass in der Waschflüssigkeit das Natriumhydroxyd gegenüber der Phosphorsäure vorherrscht. Das Verhältnis von $Na^{\cdot} : PO_4'''$ in dem gesammelten Waschwasser bleibt 2 : 1, was folgende Analyse beweist.

Gefundenes $Mg_2 P_2 O_7$ = 0.4016 g = 0.3426 g PO_4
„ $Na_2 SO_4$ = 0.5173 g = 0.1675 g Na
$Na : PO_4 = 2.01 : 1.$

Höchst interessant und auffallend erscheint mir die Tatsache, dass auch die Salze $KH_2 PO_4$ und $Na_3 PO_4$ als Ganzes ohne Aenderung von Alkalinität oder Azidität adsorbiert werden.

Von einer Lösung, die 13.62 g KH_2PO_4 in 100 cm^3 Wasser enthält, gab ich 50 cm^3 zu 20 g Zinnsäuregel, schüttelte häufig durch und liess das Gel über Nacht absitzen. In der Lösung wurde das Kalium titrimetrisch, der Phosphatrest gravimetrisch ermittelt.

20 cm^3 ursprünglicher Lösung	verbr.	19.08 cm^3 n Na OH
20 cm^3 Lösung, mit Zinnsäuregel in Berühr. gewesen	„	13.19 „ „ „
20 cm^3 „ „ „ „ „ „	gaben	1.4735 g $Mg_2P_2O_7$.

Durch Rechnung findet man, dass von den in 50 cm^3 enthaltenen 6.81 g KH_2PO_4 2.0045 g adsorbiert wurden, und dass in der überstehenden Lösung das Verhältnis von $K : PO_4 = 0.99 : 1$ immer noch wie im angewandten Salz ist.

Mit der Na_3PO_4-Lösung, die 19.02 g in 100 cm^3 Wasser enthielt, wurde ein ganz analoger Versuch ausgeführt und folgendes Resultat erhalten:

20 cm^3 ursprünglicher Lösung	verbr.	19.30 cm^3 n H Cl
20 cm^3 Lösung, mit Zinnsäure in Berührung gewesen	„	13.43 „ „ „
20 cm^3 „ „ „ „ „	ergaben	„ 0.7493 g $Mg_2P_2O_7$

Das Verhältnis von $Na : PO_4 = 2.99 : 1$, und adsorbiert wurden 1.1622 g Na_3PO_4.

Aus den drei Versuchen mit den Phosphaten Na_3PO_4, Na_2HPO_4 und KH_2PO_4 folgt also, dass Zinnsäuregel alle drei Salze als Ganzes verschluckt, ohne Aenderung des Verhältnisses von Base und Säure in dem Salz. Die Tatsache scheint mir von grundlegender Bedeutung für die Beurteilung der Reaktionen, die der so auffallend die Phosphorsäure und die Phosphate bevorzugenden Adsorption der Zinnsäure zu Grunde liegen.

Natriumsilikat wird ebenfalls von Zinnsäure adsorbiert.

20 g Zinnsäuregel wurden mit 100 ccm Natriumsilikat geschüttelt und nachher filtriert:

Nun verbrauchten

10 cm^3 Stammlösung	36.94 cm^3	0.5 n H Cl
10 cm^3 Lösung, mit Zinnsäure in Berührung gewesen	28.48 „	„ „

Die Differenz gibt den zehnten Teil der adsorbierten Menge in Kubikzentimeter Salzsäure . . . . . 8.36 cm^3 0.5 n H Cl

$Si O_2$ wurden gefunden in:

10 cm^3 Stammlösung . . . . . 1.7667 g $Si O_2$

10 cm^3 Lösung, mit Zinnsäure in Berührung gewesen . . . . . 1.3442 g $Si O_2$

Es ergibt sich für die Stammlösung ein Verhältnis von

$Na : Si O_2 = 0.6270 : 1$ und für die Lösung nach Adsorption $Na : Si O_2 = 0.6350 : 1$.

Auch hier ist demnach das Verhältnis von Base und Säure durch die Adsorption nicht geändert.

Zur qualitativen Untersuchung der Frage, was für eine Reaktion das Wasserglasbad auf der mit Phosphat beladenen Zinnsäure ausübe, benützte ich mit Salpetersäure aus Zinn dargestellte Metazinnsäure, um ein sicheres Filtrieren und Auswaschen zu garantieren.

Diese Metazinnsäure wurde zuerst im Dinatriumorthophosphatbad behandelt und gut ausgewaschen: hierauf wurde sie mit Natriumsilikatlösung behandelt und nun das Filtrat genau auf Phosphation untersucht. Es gelang aber nicht, eine „Verdrängung" der Phosphorsäure durch Kieselsäure nachzuweisen, so dass die diesbezüglichen Angaben der technischen Literatur[1]) einstweilen mit Vorsicht aufgenommen werden sollten.

Kommt phosphatierte Zinnsäure in ein Aluminiumsulfat- oder Alaunbad, so reagiert offenbar Aluminiumhydroxyd mit dem Phosphation, denn es lässt sich in der vom Gel abfiltrierten Lösung kein Phosphation nachweisen. Im Gel selbst findet man Aluminium, Phosphorsäure, aber keine Schwefelsäure. Während also die Phosphate und das Silikat als Ganzes aufgenommen, adsorbiert werden, findet beim Aluminiumsalz ein Umsatz statt, der eine chemische Reaktion oder eine auswählende Adsorption sein kann.

Wiederholt man nun sämtliche Prozeduren mit Zinnsäure, also bringt man zuerst das Gel in ein Natriumphosphatbad,

[1]) Vergl. *P. Sisley*, Chem. Ztg. **35**, 621 (1911).

filtriert und wäscht gut aus, dann in eine Alaunlösung, filtriert und wäscht aus und schliesslich in ein Silikatbad, so hat man Zinnsäure quasi im Reagenzglas bei Abwesenheit von Seide, beschwert. Die so behandelte Zinnsäure ist in verdünnter Salzsäure unlöslich, während überraschender Weise die mit Phosphat behandelte Zinnsäure in Salzsäure löslich ist, wovon noch unten die Rede sein soll.

Während ich im Hauptteil der vorliegenden Untersuchung im Gegensatz zu den meisten bisherigen Arbeiten über das Beschweren der Seide zu beweisen suchte, dass die Aufnahme von Stannichlorid durch Fibroïn auf chemischen Reaktionen beruht, komme ich durch die paar orientierenden Versuche über die Nachbehandlung des Zinnsäureniederschlages mit Natriumphosphat, Natriumsilikat und Alaun zum Schluss, dass alle diese, mit dem in der Faser abgelagerten Zinnsäuregel sich abspielenden Reaktionen reine Adsorptionsvorgänge sind. Damit befinde ich mich aber wieder im Gegensatz zu den üblichen Anschauungen, denn gerade in der Reaktion zwischen Zinnsäure und Natriumphosphat erblicken die bisherigen Autoren einen echten chemischen Vorgang.

Guehm und *Bänziger* stellen für den entstehenden Körper die Formel $4\ Sn\ O_2\ .\ P_2\ O_5$,[1]) *P. Heermann* die Formel $3\ Sn\ O_2\ .\ P_2\ O_5$,[2]) *Sisley* die Formel $Sn\ O_2\ Na_2\ H\ PO_4$[3]) auf und andere Forscher nehmen die Bildung von Verbindungen in noch anderen Verhältnissen an. Uebrigens sind auch in der wissenschaftlichen Literatur[4]) mehrere Zinnphosphorsäureverbindungen als chemische Individuen angeführt.

Hierzu ist zu bemerken, dass eine wirkliche chemische Reaktion der Zinnsäure mit dem Natriumphosphat nicht ausgeschlossen ist. *Mecklenburg*'sches Zinnsäuregel ist in konzentrierter Salzsäure unlöslich, war es aber einmal mit Phosphorsäure oder einem Phosphat in Berührung, so löst es sich in Salzsäure. Diese Beobachtung deutet auf eine tiefgreifende Veränderung, wohl am einfachsten aufzufassen als chemische

[1]) Färber Ztg. 1897, I. 349.
[2]) Färber Ztg. **16**, 323, 340 (1906).
[3]) Chem. Ztg. **35**, 621 (1911).
[4]) Vergl. Gmelin-Kraut-Friedheim IV. I. 336.

Reaktion, während doch die oben beschriebenen Versuche auf Adsorption schliessen lassen. Man sieht, dass offenbar ziemlich verwickelte Verhältnisse vorliegen und das Studium derselben ist umso schwieriger, als die in der Literatur vorhandenen Angaben über Verbindungen von Zinn und Phosphorsäure recht lückenhaft sind und durchaus kein klares Bild der verschiedenen Möglichkeiten bieten.

Die vorläufig sicherste nach allen Seiten hin Rechnung tragende Annahme wird wohl die sein, dass eben Adsorption und chemische Reaktion nebeneinander herlaufen, wie es *Wedekind* und *H. Reinbold*[1]) für den ganz ähnlichen Fall der Zirkonsäure nachgewiesen haben. Zirkonsäure bindet und adsorbiert Phosphorsäure. Ferner kann man sagen, dass die Adsorption einen grösseren Anteil an der Aufnahme von Natriumphosphat in verdünnter Lösung durch Zinnsäure hat, als die chemische Reaktion; dafür spricht der Verlauf der Adsorptionskurve.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Aufnahme von Zinnsäure durch die Seidenfaser darf nicht als die Folge der Fällung zweier entgegengesetzt geladener Kolloïde betrachtet werden.

2. Seide nimmt chemisch aus einer benzolischen oder xylolischen Zinntetrachloridlösung Stannichlorid auf.

3. Die Gewichtszunahme ist unabhängig von der Verdünnung der benzolischen Stannichloridlösung; es handelt sich also um eine echte chemische Reaktion und nicht um einen Adsorptionsvorgang.

4. Die Hypothese von der mechanischen Imprägnierung der Seidenfaser mit Stannichloridlösung ist nicht brauchbar.

[1]) B. **47**, 2142 (1914).

5. Darstellung eines Körpers von der Zusammensetzung

$$[Sn\ Cl_4]\ (CH_3\ CH_2[NH_2]\ COOH)_4.$$

6. Darstellung eines Körpers von der Zusammensetzung

$$[Sn\ Cl_3\ OH]\ (CH_3\ CH\ [NH_2]\ COOH)_3.$$

7. Darstellung eines Körpers von der Zusammensetzung

$$[Sn\ Cl\ (OH)_3]\ (CH_2[NH_2]\ COOH).$$

8. Die Stannichlorid-Aminosäurekörper sind als Anlagerungsverbindungen anzusehen.

9. Die Hydrolyse der Stannichlorid-Aminosäurekörper verläuft nach dem Schema:

$$\left[Sn\ Cl_4\right]\ (\text{Aminosäure})_4 \rightarrow \left[Sn\ \overset{Cl_3}{OH}\right]\ (\text{Aminosäure})_4 \rightarrow$$

$$\left[Sn\ \overset{Cl_2}{(OH)_2}\right]\ (\text{Aminosäure})_2 \rightarrow \left[Sn\ \overset{Cl}{(OH)_3}\right]\ (\text{Aminosäure})_1 \rightarrow$$

$$Sn\ (OH)_4.$$

10. Serin bildet mit Stannichlorid keine Additionsverbindung.

11. Darstellung eines Körpers von der Zusammensetzung

12. Darstellung eines Körpers von der Zusammensetzung

$$[Sn\ Br_4]\ (CH_3\ CH\ (NH_2)\ COOH)_4.$$

13. Fibroïn nimmt mit Stannichlorid im Bombenrohr erhitzt, eine fünfmal so grosse Menge Zinntetrachlorid auf, als bei gewöhnlicher Temperatur.

14. Das in Wasser unlösliche Polypeptid Fibroïn verbindet sich mit Stannichlorid zu einem Additionsprodukt vom Typus $[Sn\ Cl_4]\ (\text{Aminosäure})_4$, das zum Unterschied von den Additionsprodukten der einfachen Aminosäuren in Wasser unlöslich ist. Durch den Waschprozess wird das primäre Additionsprodukt hydrolysiert und dabei die Verbindung zwischen dem Zinnatom und der Fibroïnmolekel Schritt für Schritt gelockert und schliesslich völlig gelöst, so dass nach beendetem Waschen und Hydrolysieren das Fibroïn wieder in ursprünglichen Zustand vorliegt und bei der repetierten Charge wieder von neuem Stannichlorid aufnehmen kann.

15. Kunstseide lässt sich in benzolischer Stannichloridlösung nicht chargieren.

16. Zinnsäuregel adsorbiert Dinatriumorthophosphat und Natriumsilikat.

17. Die Reaktionen, die sich bei der Behandlung der in der Seidenfaser sich ablagernden Zinnsäure mit Natriumphosphat und Natriumsilikat abspielen, sind Adsorptionsvorgänge.

18. Die Möglichkeit, dass Zinnsäure Natriumphosphat chemisch bindet sowie adsorbiert, ist nicht ausgeschlossen. Der Adsorptionsvorgang hat aber den grösseren Anteil an der Aufnahme von Natriumphosphat durch die Zinnsäure.

Vita.

Ich, Emil Müller von Basel, wurde am 4. September 1890 in Elberfeld geboren, als Sohn des Emil Rudolf Müller und dessen Gattin Katharina geb. Troost.

In Elberfeld verblieb ich bis zu meinem 12. Lebensjahre und kam 1902 mit meinen Eltern nach Basel, woselbst ich zuerst in die Sekundarschule und 1906 in die obere Realschule eintrat.

Nach bestandener Maturitätsprüfung immatrikulierte ich mich im Wintersemester 1910 an der Universität Basel und widmete mich dem Studium der Chemie.

Während drei Semestern war ich bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter Volontärassistent und während fünf Semestern Unterrichtsassistent an der physiologisch-chemischen Anstalt bei Herrn Prof. Dr. G. von Bunge, dem ich zu tiefsten Dank für die vielseitigen Anregungen, die er mir zu Teil werden liess, verpflichtet bin.

Seit März 1912 beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Arbeit, welche auf Veranlassung und unter Leitung meines hochverehrten Lehrers Prof. Dr. Fr. Fichter entstand. Ihm möchte ich für seine mir gegebenen Ratschläge und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren:

F. Fichter, H. Rupe, R. Nietzki, H. Kreis, A. Hagenbach, H. Veillon, H. Zickendraht, C. Schmid, H. Preiswerk.

Allen sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.